

VLIV PARAMETRŮ PROCESU NITRIDACE NA VÝSLEDNOU JAKOST NITRIDOVANÉ VRSTVY

THE INFLUENCE OF THE NITRIDATION PROCESS PARAMETERS ON
THE FINAL QUALITY OF THE NITRIDED LAYER

DIPLOMOVÁ PRÁCE

THESIS

AUTOR PRÁCE:

Bc. ROMAN BENEK

AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE:

Ing. PETRA VÁŇOVÁ, Ph.D.

SUPERVISOR

OSTRAVA, 2019

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Roman Benek**
Studijní program: N3923 Materiálové inženýrství
Studijní obor: 3911T036 Progresivní technické materiály
Téma: Vliv parametrů procesu nitridace na výslednou jakost nitridované vrstvy
The influence of the nitridation process parameters on the final quality of the nitrided layer
Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

TEORETICKÁ ČÁST:

- Obecný postup procesu nitridace;
- Složení a vlastnosti difuzní nitridované vrstvy;
- Faktory ovlivňující vlastnosti nitridované vrstvy;
- Materiály určené k nitridování.

PRAKTICKÁ ČÁST:

- Popis experimentálního materiálu;
- Procesy tepelného zpracování a nitridace;
- Vlastnosti nitridované vrstvy;
- Diskuze a závěr.

Seznam doporučené odborné literatury:

- [1] KRAUSS, G. Steels Heat Treatment and Processing Principles. 1. vyd. ASM International, Ohio, 1989. ISBN 0-87170-370-X.
[2] TOTTEN, G. E. Steel Heat Treatment. Metallurgy and Technologies. 2. vyd. CRC Press, Boca Raton, 2007. ISBN-13: 978-0-8493-8455-4.
[3] HERRING, D. Vacuum Heat Treatment: Principles, Practices, Applications. Troy: BNP Media, 2012. ISBN 978-0-9767565-0-7.


Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.


Vedoucí diplomové práce: **Ing. Petra Váňová, Ph.D.**

Datum zadání: 30.11.2018

Datum odevzdání: 23.04.2019




prof. Ing. Vlastimil Vodárek, CSc.
vedoucí katedry


prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka fakulty

Zásady pro vypracování diplomové práce

I.

Diplomovou prací (dále jen DP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání diplomové práce:

- | | |
|--|--|
| 1. Titulní list | 6. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky |
| 2. Originál zadání DP | 7. Obsah DP |
| 3. Zásady pro vypracování DP | 8. Textová část DP |
| 4. Prohlášení + místopřísečné prohlášení | 9. Seznam použité literatury |
| 5. Prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP | 10. Přílohy |

- ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.
- ad 2) Originál zadání DP student obdrží na své oborové katedře.
- ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování diplomové práce“ následují za originálem zadání DP.
- ad 4) Prohlášení + místopřísečné prohlášení napsané na zvláštním a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání DP.
- ad 5) V případě, že DP vychází ze spolupráce s jinými právnickými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP.
- ad 6) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.
- ad 7) Obsah DP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části DP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.
- ad 8) Textová část DP obvykle zahrnuje:
- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním DP;
 - Vlastní rozpracování DP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
 - Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků DP z hlediska stanoveného zadání.

DP bude zpracována v rozsahu min. cca 45 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 10).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách). U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

- ad 9) DP bude obsahovat alespoň 15 literárních odkazů, z toho nejméně 5 v některém ze světových jazyků. Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690. Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu DP.
- ad 10) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Diplomovou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*
Fakulta materiálově - technologická
Katedra

uprostřed: *DIPLOMOVÁ PRÁCE*

dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení DP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování diplomové práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem magisterského, resp. navazujícího magisterského studia Fakulty materiálově – technologické, Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2018/2019.

Ostrava 12. 11. 2018


Prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka Fakulty materiálově- technologické
VŠB-TU Ostrava

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 - školní dílo);
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB - TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo - diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že odevzdáním své diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě 23.4.2019


.....
podpis (jméno a příjmení studenta)

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych velice rád poděkoval vedoucí mé diplomové práce paní Ing. Petře Váňové Ph.D za cenné rady, odbornou spolupráci, ale i za připomínky a konstruktivní kritiku při tvorbě diplomové práce. Dále děkuji majiteli společnosti GALVAMET spol. s.r.o., panu Aleši Šlechtovi, za možnost zpracování vzorků a hlavně také za umožnění studia při zaměstnání. Nakonec děkuji paní Ivaně Malé za pomoc při přípravě a vyhodnocení jednotlivých vzorků.

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá procesem chemicko-tepelného zpracování kovových materiálů. Stručně popisuje základní rozdíly mezi jednotlivými druhy zpracování s detailním popsáním procesů nitridování. Zaměřuje se také na materiály, které jsou vhodné pro tento typ operace. Hlavním cílem práce je zjistit závislost nastavených parametrů nitridačního procesu na výsledné vlastnosti nitridované vrstvy u oceli 15 142 a 19 552.

Klíčová slova

Chemicko-tepelné zpracování oceli, nitridování, nitridovaná vrstva

Abstract

The thesis deals with the process of thermochemical treatment of metallic materials. It briefly describes the basic differences between types of processing with detailed description of nitriding processes. It also focuses on materials that are appropriate for these types of processes. The main goal of the thesis is determine the dependence of the nitriding process parameters on the resulting properties of the nitrided layer of steel 15 142 and 19 552.

Keywords

Thermochemical treatment of steel, nitriding, nitride layer

1. OBSAH

1.	ÚVOD	2
2.	CHEMICKO-TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ	3
2.1.	Podstata chemicko-tepelného zpracování	3
2.2.	Procesy chemicko-tepelného zpracování	3
2.2.1.	Adsorpce	4
2.2.2.	Disociace	5
2.2.3.	Absorpce	5
2.2.4.	Difúze	5
2.3.	Základní druhy chemicko-tepelného zpracování	6
2.3.1.	Cementace	6
2.3.2.	Nitrocementace	7
2.3.3.	Nitridace	9
2.3.4.	Karbonitridace	9
2.3.5.	Typické charakteristiky difúzního zpracování	10
2.4.	Nitridace ocelových součástí	11
2.4.1.	Metody nitridačních procesů	12
2.4.2.	Nitridovaná vrstva	16
2.4.3.	Materiály určené k nitridování	20
3.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	23
3.1.	Cíl experimentální části	23
3.2.	Vstupní materiál	23
3.3.	Tepelné zpracování před nitridací	24
3.4.	Popis procesu nitridace	27
3.5.	Metalografická příprava vzorku	28
3.6.	Průběh vyhodnocení nitridované vrstvy	29
3.7.	Vyhodnocení experimentálních výsledků	46
4.	Závěr	47
5.	Literatura	48
6.	Seznam obrázků a tabulek	50

1. ÚVOD

Nároky na životnosti strojních součástí jsou v dnešní době mnohem přísnější než před lety. Může se jednat o odolnost proti korozi, třecímu opotřebení nebo zvýšenou životnost dynamicky namáhaných dílů. Pro tyto požadované vlastnosti je chemicko-tepelné zpracování stále se rozšiřujícím procesem pro zlepšení užitných vlastností důležitých dílů strojů a zařízení.

Chemicko-tepelným zpracováním je pro své výhodné vlastnosti hojně užíváno v mnoha odvětvích, včetně automobilového, či leteckého průmyslu. Chemicko-tepelným zpracováním se zajistí rozdílné vlastnosti povrchu a jádra součástí. U těchto procesů dochází k sycení povrchu kovovými i nekovovými prvky. Podle typu použitého sytícího prvku se většinou označuje celý proces.

Cílem práce je popsat základní postupy chemicko-tepelného zpracování s bližším zaměřením na proces nitridace. V experimentální části byl hodnocen vliv nastavených parametrů chemicko-tepelného zpracování na výslednou jakost nitridované vrstvy u ocelí 15 142 a 19 552. Vzorky z těchto ocelí byly zpracovány odlišnými technologickými postupy nitridace v plynném prostředí. V samotném závěru diplomové práce je popsána závislost výsledné tvrdosti, struktury a tloušťky nitridované vrstvy na nastavených parametrech chemicko-tepelného zpracování.

2. CHEMICKO-TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ

2.1. Podstata chemicko-tepelného zpracování

Podstatou chemicko-tepelného zpracování je úmyslná změna chemického složení na povrchu součásti. Toto zpracování se označuje jako povrchové chemicko-tepelné zpracování. Změna se projevuje pozitivním vzrůstem tvrdosti povrchu zpracovávaného materiálu [1]. Při tomto procesu dochází k difuznímu nasycení povrchu kovovými nebo nekovovými chemickými prvky. Nejčastějším případem chemicko-tepelného zpracování je cementace, kdy se povrch součásti obohacuje o uhlík. Povrch je však možné sytit i dusíkem, zde se jedná o nitridaci, nebo chrómem neboli chromování. Méně častou metodou je použití prvku hliníku, v praxi známé jako alitování [2]. Schopnost nasytit povrch mají materiály, které tvoří s železem:

- a) intersticiální tuhý roztok,
- b) substituční tuhý roztok,
- c) intermediální fáze.

Jedná se v mnoha případech o procesy, kde dochází ke změně struktury povrchu za účelem zvýšení povrchové tvrdosti, a tím zvýšení odolnosti vůči opotřebení. Jádru materiálu mívá z pravidla mnohem nižší tvrdost a větší houževnatost. Ve většině případech chemicko-tepelného zpracování je současně zvýšena odolnost proti korozi a žáru. Chemicko-tepelné zpracování může být povrchové nebo objemové, kde dochází ke změně struktury v celém objemu součásti [3].

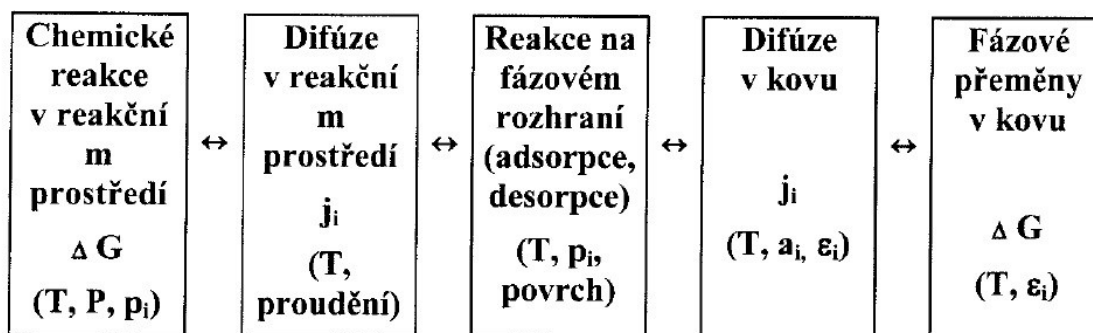
Změny chemického složení na povrchu součásti je dosaženo ohřevem v aktivním prostředí, kde probíhá povrchové obohacení uhlíkem (cementace), dusíkem (nitridace), sírou (sulfidace) nebo také kombinací těchto prvků (nitrocementace, sulfonitridace, oxykarbonitridace apod.) [1].

2.2. Procesy chemicko-tepelného zpracování

Chemicko-tepelné zpracování je kombinovaný proces výměny tepla a hmoty. Žádoucích mechanických vlastností lze dosáhnout obohacením povrchu součásti chemickým prvkem, například nitridování nebo následným tepelným zpracováním, většinou kalení

s nízkoteplotním popouštěním, například cementování. Chemicko-tepelné zpracování lze rozdělit do základních pěti etap podle obr. 1:

1. Chemické reakce v reakčním prostředí, kdy dochází k vytvoření složky podporující přenos sytícího prvku.
2. Difúze v reakčním prostředí, kdy je sytící prvek přiveden k povrchu součásti.
3. Reakce na fázovém rozhraní kov vs. reakční prostředí.
4. Difúze v kovu.
5. Reakce v kovu [3].



Obrázek 1 Principy chemicko-tepelného zpracování (T-teplota, P-tlak, p_i -parciální tlaky, a_i -aktivity prvků, ϵ_i -interakční koeficienty) [3].

2.2.1. Adsorpce

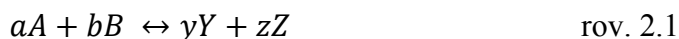
Zvýšená koncentrace molekul aktivního prostředí na povrchu součásti vlivem nerovnováhy sil na fázovém rozhraní se nazývá adsorpce. Podle charakteru sil, které působí mezi molekulami a povrchem součásti se rozlišuje adsorpce:

- fyzikální (van der Waalsovy síly),
- chemická (chemické vazby).

Průběh adsorpce je silně ovlivňován stavem nasycovaného povrchu. Znečištění nebo oxidace může velice negativně ovlivnit rychlost růstu difuzní vrstvy, případně také její tloušťku a strukturu. Průběh adsorpce může být ovlivněn průběhem disociace nebo naopak [3] [4].

2.2.2. Disociace

Proces, kdy dochází k rozložení molekul sloučenin a zároveň ke vzniku aktivních atomů, se nazývá disociace. Ve většině případů dochází k přenosu hmoty pomocí plynné fáze. Průběh přenosu popisuje zákon o chemických reakcích, tzv. Guldberg-Waagův zákon, který definuje reakce směřující k rovnovážnému stavu (rov. 2.1).



kde a , b , y , z jsou počty molů látek A , B , Y , Z .

Rovnovážná konstanta je pak dána vztahem (rov. 2.2):

$$K_c = \frac{c_Y^y c_Z^z}{c_A^a c_B^b} \quad \text{rov. 2.2}$$

kde c_A , c_B , c_Y , c_Z jsou koncentrace příslušných látek [2][3].

2.2.3. Absorpce

Je proces, při němž dochází k pohlcování atomů sytícího prvku povrchem zpracovávané součásti. Tyto atomy vznikají disociací a jsou v blízkém kontaktu s povrchem. Aktivita sytícího prvku je zajišťována vysokou koncentrací aktivního plynu v peci. Závislost množství absorbovaných atomů na čase při chemicko-tepelném zpracování je parabolická, proto zde vzniká riziko přesycení povrchu, což negativně ovlivňuje jakost výsledné vrstvy. Hrozí zde riziko poškození povrchu součásti [2].

2.2.4. Difúze

Proces difúze představuje nasycení povrchu materiálu aktivními atomy směrem z povrchu do středu součásti. Velikost difúzní vrstvy je přímo závislá na čase dle parabolické závislosti (rov. 2.3).

$$x^2 = k \cdot t \quad \text{rov. 2.3}$$

kde x je hloubka difúzní vrstvy v metrech, k je konstanta závislá na teplotě v $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, t je doba nezbytná k nasycení v sekundách [2].

2.3. Základní druhy chemicko-tepelného zpracování

2.3.1. Cementace

Tento proces chemicko-tepelného zpracování spočívá v sycení povrchu ocelového materiálu uhlíkem. Ten může do materiálu difundovat z tuhého, kapalného nebo plynného prostředí. Cementace probíhá při teplotě nad A_{c3} . V ideálně nauhličeném povrchu je přítomno zhruba 0,85 % uhlíku. Nejčastěji se používají cementační vrstvy o tloušťce do 1 mm, nejsou však výjimkou cementační vrstvy tloušťky 1,2 mm, zcela výjimečně pak vrstvy nad 2 mm.

Obsah uhlíku v cementační vrstvě vyšší než 1 % se negativně projevuje vyloučením nadeutektoidních karbidů, které mohou být určitou hrozbou, pakliže jsou rozloženy na hranicích zrn. Tato hrozba spočívá ve velikém snížení houževnatosti cementační vrstvy.

Zastaralý způsob cementačního procesu probíhal v tuhém cementačním prostředí. Cementační prášek tvořila směs dřevěného uhlí a uhličitanu barnatého v poměru 5:1. Pokud by bylo uhličitanu více, probíhala by cementace rychleji díky aktivnějšímu prostředí. V tomto případě však hrozilo, že by cementační vrstva obsahovala vysoký obsah uhlíku.

Procesy probíhající v solných lázních se nazývají cementací v kapalném prostředí. Solné lázně obsahují chlorid sodný, chlorid draselný, chlorid barnatý a kyanid sodný. Směs těchto sloučenin je prudce jedovatá. Cementování v solných lázních je ideální pro malé součástky s malou cementační vrstvou.

Cementační procesy probíhající ve víceúčelových pecích s plynným cementačním prostředím jsou jednoznačně technologicky i provozně nejvýhodnější. Sytící složkou je oxid uhelnatý a metan. Koncentraci aktivního prostředí lze snadno regulovat, kontrolovat a řídit, což je nezbytné pro správný průběh těchto procesů.

Procesy cementace v plynném prostředí probíhají při teplotách okolo 950 °C. Výjimečně lze užít vyšší teplotu, např. 1150 °C. Čím vyšší je teplota zpracování, tím více hrubne zrna a zvětšuje se hloubka cementační vrstvy. Výdrž na teplotě závisí na objemu vsázky, má však přímý vliv na hloubku požadované vrstvy. Na počátku procesu je nauhličování rychlejší, později rychlost nauhličování klesá. Obecně však platí, že rychlost cementace v plynném prostředí je 0,1 mm za hodinu výdrže.

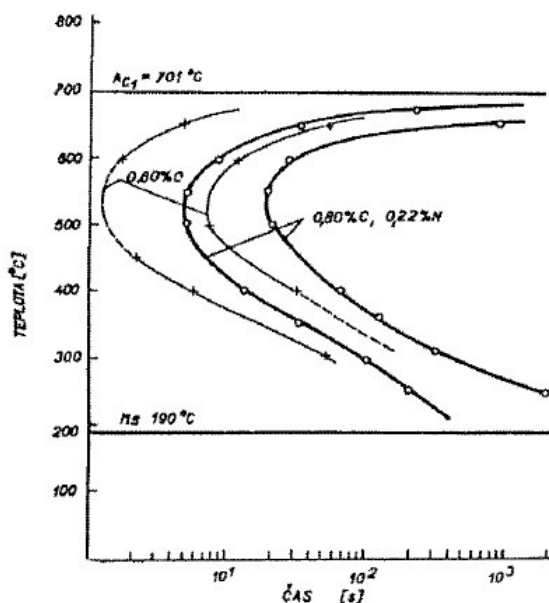
Nacementovaný materiál musí být následně tepelně zpracovaný, kalený a popuštěný. V praxi kalení probíhá přímo z cementační teploty, což má bohužel negativní vliv na cementační vrstvu. Ta může být křehká a náchylná ke vzniku trhlin. Kalení by mělo probíhat při nižších teplotách, obecně při 780-820 °C. Dodrží-li se správný postup, výsledkem bude vrstva s jemnozrnnou strukturou, tvrdá a houževnatá. Velmi namáhané součásti se kalí dvakrát, poprvé z vyšší teploty, poté z nižší.

V praxi probíhají standardně procesy cementace ve víceúčelových pecních zařízeních. V dnešní době se rozmáhá cementování ve vakuových pecích. Jedná se o velice náročný proces, který však lze předem nasimulovat v příslušných programech. To technologům usnadňuje práci [1].

2.3.2. Nitrocementace

Nitrocementace je proces chemicko-tepelného zpracování. Sycení povrchu součásti probíhá zároveň uhlíkem a dusíkem. Technologické teploty se pohybují okolo 850 °C. Po uplynutí doby výdrže nezbytné k dokonalému prohřátí a nasycení povrchu následuje kalení a popouštění. Nitrocementační vrstva se vyznačuje přítomností karbonitridu železa $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{N})$ [2]. Vlivem následného kalení je dosaženo přeměny uhlíko-dusíkového austenitu na martenzit. Při současně probíhající difúzi uhlíku a dusíku v tuhém roztoku železa gama – austenitu je značně urychlena difúze uhlíku do materiálu. Protože nitrocementace probíhá při nižších teplotách, dochází ke snížení vzniku možných deformací a zároveň to má pozitivní vliv na pecní zařízení.

Přítomnost dusíku snižuje překrystalizační teplotu austenitu a zároveň zvyšuje stabilitu podchlazeného austenitu (Obr. 2) [3].



Obrázek 2 Diagram izotermické přeměny austenitu [3].

Naopak je zvýšen obsah zbytkového austenitu v nitrocementačních vrstvách. Tento vznik má velice pozitivní vliv na únavovou pevnost materiálu, neboť zbytkový austenit brzdí možný rozvoj únavových trhlin. Zvýšena je taktéž plasticita nitrocementovaného materiálu, která zvyšuje rázovou houževnatost a v menší míře také zvyšuje pevnosti v ohybu.

Významný přínos nitrocementace je převážně u vysoce namáhaných ozubených kol a hřídelí, protože nitrocementace disponuje mnohem menšími deformacemi než u procesu cementace. Malé deformace souvisí s nízkou teplotou procesu, menší tloušťkou vrstvy s rovnoměrně rozloženým vnitřním pnutím. Velmi ceněná vlastnost nitrocementovaných výrobků je vysoká odolnost proti mechanickému poškození otěrem. Tato vlastnost je přisuzována dusíku a jeho třecím schopnostem.

Nevýhoda nitrocementačních procesů spočívá v náročnosti udržovat nitridační a nauhličovací schopnost v přísně stanovených mezích. Za nevýhodu lze rovněž brát časovou náročnost celého procesu [3].

V praxi lze tyto procesy provádět v klasických víceúčelových zařízeních, např. v pecích TQF Ipsen. Z hlediska údržby je problematické udržet pecní zařízení v perfektním technickém stavu, neboť čpavek jako sytící plyn způsobuje degradaci nejrůznějších těsnění a pec je náchylná k úniku atmosféry, což může způsobit ekologickou havárii nebo ohrožení zdraví zaměstnanců. Proto jsou tato zařízení zařazena do přísnějších požadavků na preventivní prohlídky, četnější údržby a v neposlední řadě je nutná vysoká úroveň predikování neshod.

2.3.3. Nitridace

Nitridace nebo také nitridování je proces chemicko-tepelného zpracování, kde podstatou je nasycení povrchu součásti dusíkem při teplotě pod A_{c1} . Tomuto procesu chemicko-tepelného zpracování bude vzhledem tématu diplomové práce věnována samostatná kapitola 2.4.

2.3.4. Karbonitridace

Podstatou karbonitridace je nasycování povrchu uhlíkem a dusíkem za teplot nižších, než je teplota A_{c1} . Děje se tak většinou při teplotách 560 až 620 °C. Nasycením povrchu se docílí vytvoření homogenní vrstvy ϵ , které je složená z karbonitridů. Tato vrstva obsahuje bílou vrstvu, popř. mezivrstvu, která je dostatečně tvrdá a má výborné otěruvzdorné vlastnosti. Další výhodou jsou korozní odolnost a odolnost proti zadíráání.

Tvrдость vrstvy může dosáhnout až 1000 HV a je tvořena hlavně karbonitridy do hloubky 10 až 50 μm . Dusík difunduje pod tuto vrstvu až do hloubky 1 mm, kde obohacuje ferit, který dosahuje tvrdosti 300 až 400 HV. Hloubka průniku však záleží na typu oceli.

Karbonitridace je v literatuře nazývána různě. Často se lze setkat s názvy jako měkké nitridování, krátkodobé nitridování nebo nitrocementace při nízkých teplotách. Obdobně jako většina druhů chemicko-tepelného zpracování lze karbonitridaci provádět v pevném prostředí, které obsahuje kyanid a aktivátory, v solné lázni nebo v plynném prostředí.

Výhodou karbonitridace je vysoká efektivnost při době expozice 2 až 4 hodiny. Deformace zpracovávaného výrobku jsou velice malé, hrozí však nárůst vnějších rozměrů. Tento nárůst je nižší než u nitridace a dosahuje řádově setin milimetrů, což odpovídá 0,4 % karbonitridované vrstvy [3].

2.3.5. Typické charakteristiky difúzního zpracování

Typické charakteristiky difúzního zpracování jsou přehledně shrnuty v tabulce 1.

Tabulka 1 Přehled difuzních procesů a jejich charakteristik [13].

Proces	Druh procesu	Teplota zpracování (°C)	Hloubka vrstvy	Výsledná Tvrdost (HRC)	Vhodné pro materiály	Charakteristika
Cementace						
V prášku	Difúze uhlíku	815-1090	125 µm – 1,5 mm	50-63	Nízkouhlíkové oceli, nízkouhlíkové slitiny	Nízké náklady, obtížné řízení tloušťky vrstvy
V plynu	Difúze uhlíku	815-980	75 µm – 1,5 mm	50-63	Nízkouhlíkové oceli, nízkouhlíkové slitiny	Dobrá kontrola řízení tloušťky vrstvy
V kapalině	Difúze uhlíku a případně dusíku	815-980	50 µm – 1,5 mm	50-65	Nízkouhlíkové oceli, nízkouhlíkové slitiny	Nejrychlejší způsob cementace, solné lázně náročné na údržbu
Ve vakuu	Difúze uhlíku	815-1090	75 µm – 1,5 mm	50-63	Nízkouhlíkové oceli, nízkouhlíkové slitiny	Vynikající řízení procesu, vysoké náklady na zařízení
Nitrocementace						
V plynu	Difúze uhlíku a dusíku	760-870	75 µm – 0,75 mm	50-65	Nízkouhlíkové oceli, nízkouhlíkové slitiny, nerez oceli	Nížší teplota sycení, obtížná regulace plynu
V kapalině	Difúze uhlíku a dusíku	760-870	2,5-125 µm	50-65	Nízkouhlíkové oceli	Ideální pro malé vrstvy, obtížné odstraňování solí
Nitridace						
V plynu	Difúze dusíku	480-590	125 µm – 0,75 mm	50-70	Slitiny, nitridační slitiny, nerezové oceli	Nízké deformace, dlouhý čas procesu, vysoké tvrdosti
V kapalině (soli)	Difúze dusíku	510-565	2,5 µm – 0,75 mm	50-70	Železné kovy, odlitky	Tenké nitridované vrstvy.
Ionty	Difúze dusíku	340-565	75 µm – 0,75 mm	50-70	Slitiny, nerez. oceli	Rychlý způsob nitridace, vysoká cena zařízení, dobrá kontrola procesu

2.4. Nitridace ocelových součástí

Jak už bylo zmíněno výše, nitridace je proces chemicko-tepelného zpracování, kde podstatou je nasycení povrchu součásti dusíkem při teplotě pod Ac_1 . Většinou se teplota pohybuje v rozmezí 470 až 580 °C a probíhá v plynném nebo kapalném prostředí. Na rozdíl od předchozích procesů není zapotřebí následné tepelné zpracování, protože nasycení povrchu dusíkem se dosáhne již finálních požadovaných vlastností. Touto metodou se dosáhne nejmenších tvarových změn současně se zvýšením meze únavy materiálu [3]. Nitridovaná vrstva obsahuje disperzní nitridy slitinových prvků a je velice tvrdá. Cílem je tedy zvýšení povrchové tvrdosti, odolnosti proti opotřebení, korozi a únavě [1][2].

Součásti se zpracovávají v kaleném nebo zušlechtěném stavu, kde popouštěcí teplota bývá z pravidla vyšší než nitridační teplota. Optimální výchozí strukturou je sorbit. Naprosto nevyhovující je pak oduhličený povrch zpracovávané součásti [1]. Materiály vhodné pro nitridaci obsahují vyšší obsah uhlíku, než je u procesu cementace (0,2 až 0,35 hm. %). Nárůst tvrdosti například u uhlíkových ocelí je poměrně malý. Ideální výslednou tvrdost je možno dosáhnout u ocelí s obsahem Ni, Cr a Al, kde lze nitrováním docílit povrchových tvrdostí až 1200 HV. Vznik tak velkých tvrdostí je zapříčiněno vznikem disperzních nitridů na povrchu součásti. Nasycení povrchu dusíkem probíhá zhruba 10x pomaleji než uhlíkem při procesu cementace, tzn., že nitridace je velice časově náročný proces. V praxi se dosahuje okolo 0,1 mm za 10 hodin. Velkou výhodou je zachování tvrdosti až do provozní teploty 500 °C [2]. Pro přenos dusíku mezi plynem a zpracovávaným materiálem je nezbytná tepelná disociace čpavku NH_3 a molekulárního dusíku N_2 (rov. 2.4) [3].

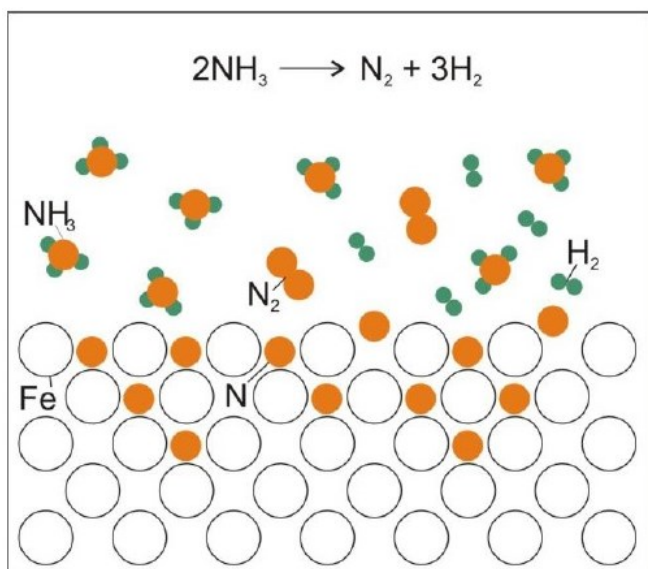


Nitridování se provádí v atmosféře obsahující čpavek. Četnost disociace molekul čpavku v adsorpční vrstvě je závislá na parciálním tlaku čpavku p_{NH_3} v atmosféře. To znamená, že s rostoucím množstvím nerozloženého čpavku vzrůstá efektivita schopnosti sycení dusíkem [3]. Aktivita dusíku roste s klesajícím obsahem vodíku v atmosféře. Při vhodných teplotách nitridačních procesů je dosaženo těchto stupňů disociace čpavku:

- při 500 °C je disociace přibližně 15-25 %,
- při 550 °C je disociace přibližně 25-40 %,
- při 600 °C je disociace přibližně 40-60 %.

Teplota 500 °C je považována za nejvíce ekonomicky výhodnou variantu. Vznikající dusík má ideální difuzní vlastnosti a na povrchu železa se snadno rozptýlí. Čím vyšší je teplota zpracování, tím rychleji a hlouběji dusík difunduje. Teplota, při níž dojde k vytvoření ideálních podmínek difúze dusíku do optimální hloubky součásti, je nazývána ekonomickou. Při této teplotě nedochází k negativnímu ovlivnění jakosti jádra [7].

Disociace amoniaku a sycení povrchu součásti dusíkem je znázorněno na obr. 3 [2].



Obrázek 3 Disociace čpavku a sycení povrchu dusíkem [2].

2.4.1. Metody nitridačních procesů

a) Nitridace v kapalném prostředí

Tento typ nitridace probíhá v solné lázni obsahující kyanidy nebo kyanáty při teplotě 510 až 580 °C. Vzhledem k teplotě zpracování probíhá difúze dusíku rychleji než uhlíku, to znamená, že nedojde k nauhličování zpracovávané součásti. Typické složení lázně je z 65 % soli sodné a 35 % soli draselné. Vlastnosti výsledné nitridované vrstvy závisí na zvoleném poměru kyanidu a kyanátu [10].

b) Nitridace v plynném prostředí

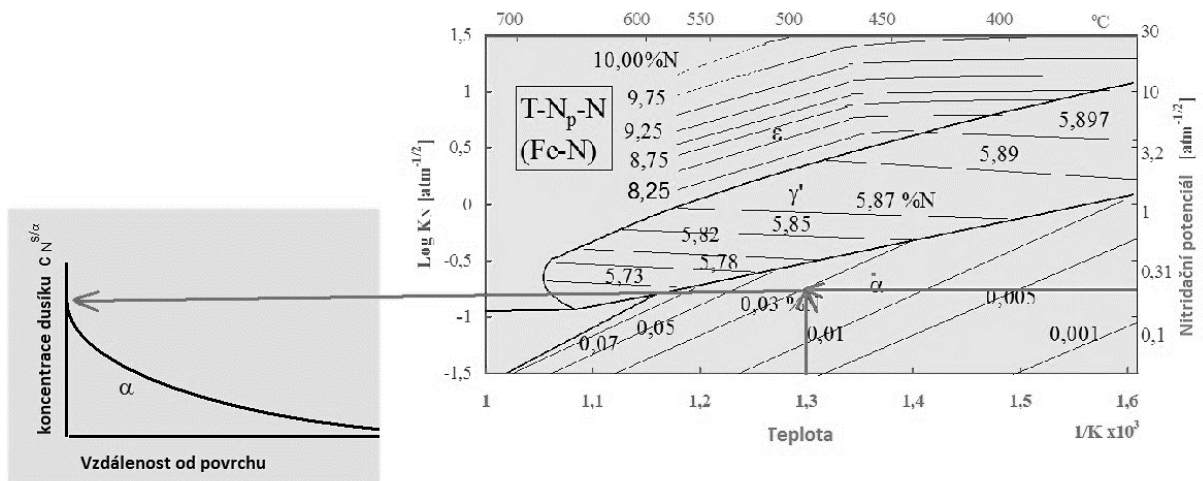
Nitridace v plynném prostředí je proces vytvrzování povrchu, kdy se aplikuje dusík do povrchu pevného tělesa tak, že je povrch materiálu v kontaktu s plynným dusíkem, obvykle sloučeninovým amoniakem. To vše při vhodné zvolené teplotě procesu 490-560 °C.

Nitridace v plynném prostředí probíhá při teplotách pod A_{c1} , většinou mezi teplotami 500 až 560 °C. Před dosažením teploty 150 °C musí být prostor v peci vyvakuován, aby došlo k ochraně vzorků proti oxidaci. Nitridační plyn, amoniak, je vháněn do pece a na povrchu vzorku dojde k rozložení na aktivní plyny. Rozložený dusík v atomové formě je absorbován do povrchu oceli. Reakcí s legujícími prvky materiálu dojde k tvorbě tvrdých a požadovaných nitridů [10].

Z hlediska správného nastavení atmosféry je důležitým prvkem nitridační potenciál, označovaný K_N . Tento potenciál určuje koncentraci NH_3 v peci, a tím zajišťuje udržení správné atmosféry, která je nezbytná k dosažení požadované kvality nitridované vrstvy. Jelikož se v průběhu procesu mění teplota v peci a taktéž množství dusíku difundujícího v materiálu, musí být průtok čpavku do pece neustále upravován. Koncentrace je monitorována vodíkovou sondou, která je schopna automaticky měřit koncentrace H_2 . Pomocí softwarových výpočtů lze tedy lehce zjistit a ovlivnit koncentraci aktivního plynu v peci [16].

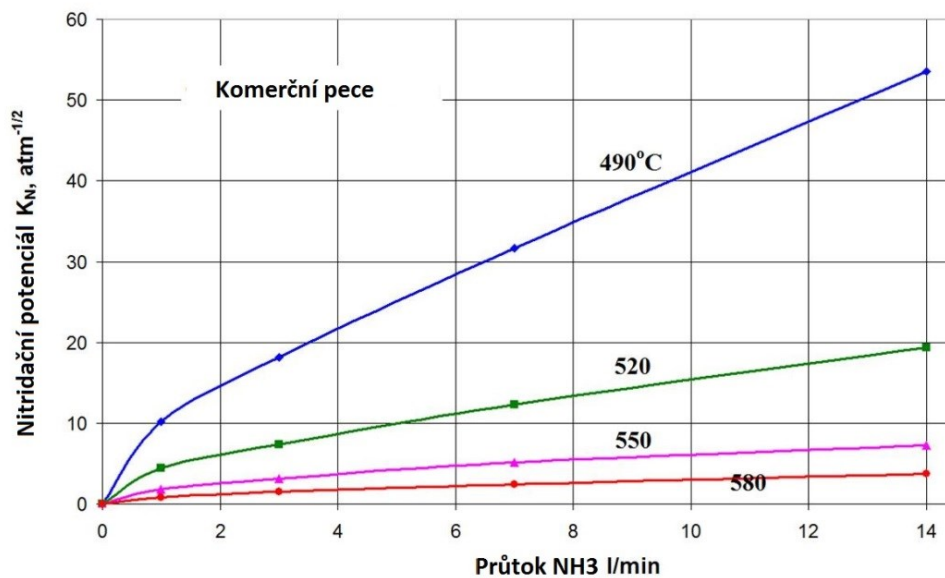
Moderní metodou nitridace v plynu je metoda ZeroFlow®, která umožňuje nitridovat za stejné výstupní kvality jako klasická nitridace v plynu. Při ZeroFlow® se složení atmosféry řídí regulací průtoku NH_3 s dočasným uzavřením toku plynu do retorty. Tímto způsobem se získá lepší kontrola nad aktivním plynem. Tato unikátní metoda vykazuje nízkou spotřebu aktivního plynu a celý proces nitridace je tedy výrazně levnější.

V praxi se požadované K_N volí tak, aby vznikla požadovaná nitridační struktura vrstev a tloušťka vzniklých fází. Vztah mezi nitridační teplotou, nitridačním potenciálem K_N a koncentrací dusíku na povrchu součásti je upraven modifikovaným L. Maldzińskim Lehrerovým diagramem znázorněným na obr. 4 [8].



Obrázek 4 L. Maldziński Lehrervův diagram [8].

Z vědecké praxe vyplývá, že čím je dusíková fáze bohatší, tím je vyšší obsah dusíku na povrchu součásti, to znamená zvolení vyššího nitridačního potenciálu K_N . Při nitridaci v průmyslové peci platí, že nitridační potenciál K_N přímo závisí na průtoku amoniaku do retorty pece, jak je znázorněno na obr. 5 [8][9].



Obrázek 5 Vliv průtoku NH_3 do retorty pece na nitridační potenciál K_N [9].

c) Plazmová nitridace

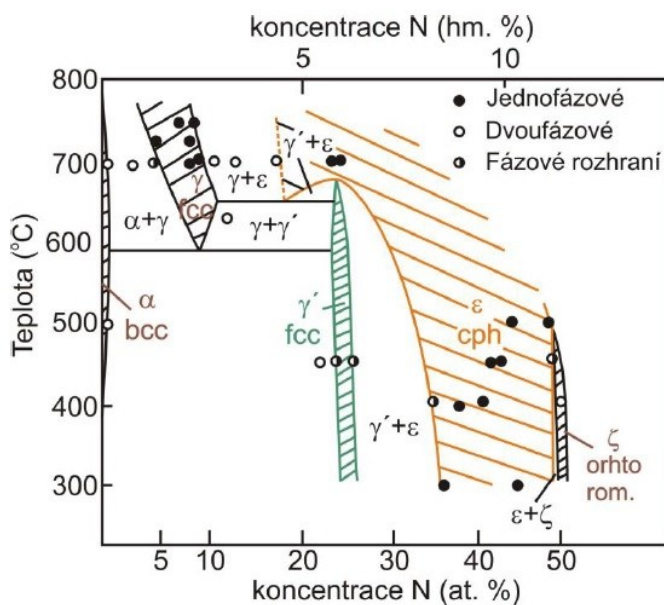
Plazma je čtvrtým stavem hmoty a široce se využívá pro povrchové úpravy. Plazma je vytvořena ionizací atomů plynu zvýšenou teplotou, zářením nebo elektrickým výbojem. V podstatě je plazma vodivý plyn, který se skládá z podílu nabitých částic. Při plazmové nitridaci se do prostoru pece vhání elementární dusík, který později difunduje do materiálu. Působením elektrické energie dojde k vytvoření plazmy, přes kterou jsou atomy dusíku urychleny, a tím je značně podpořena difuze [10]. Pracovní teplota se pohybuje od 500 do 560 °C. Výsledkem plazmové nitridace je vznik vrstvy nitridů, která se skládá ze dvou částí. Vrchní část je tvořena lemem nitridů, tzv. bílou vrstvou. Pod ní se nachází difuzní vrstva. Plazmová nitridace je používána pro zvýšení povrchové tvrdosti, odolnosti proti korozi a meze únavy. Vlastnosti povrchu po procesu nitridace jsou žádoucí ve vojenském průmyslu, kde se vyskytují extrémně namáhané součásti s dlouhými dutinami a malými průměry. V minulosti se užívalo nanášení chromové vrstvy. Tato metoda však byla technologicky velmi náročná, proto se plazmová nitridace velmi osvědčila [5].

d) Iontová nitridace

Proces iontové nitridace spočívá ve vytvoření plynné plazmy ve vakuu. Procesní plyny mohou být zvoleny v jakémkoliv poměru, který vyhoví metalurgickým požadavkům. Tyto požadavky lze samozřejmě vhodně modifikovat v závislosti na výsledných aplikacích zpracovávaného materiálu. Iontová nitridace umožnila zpracování součástí pro velké množství aplikací, jež dříve nebylo možné efektivně nitridovat dosud známými postupy [7].

2.4.2. Nitridovaná vrstva

Základní schéma struktury nitridované vrstvy znázorňuje binární diagram Fe-N (Obr. 6). V této soustavě dochází k eutektoidní přeměně, při které vzniká lamelární eutektoid. Ten je v soustavě Fe-N tvořen feritem a nitridem Fe_4N . Nazývá se braunit. Dále se mezi železem a dusíkem tvoří několik sloučenin. Tyto sloučeniny jsou nitridy železa a jsou velice metastabilní [3].



Obrázek 6 Binární diagram železo-dusík [2].

Dusík s železem tvoří nejdůležitější typy nitridu. Nitrid Fe_4N bývá označován jako fáze γ' , který disponuje kubickou plošně centrovanou mřížkou. Bývá velice tvrdý, avšak jeho přítomnost na povrchu součásti není žádoucí. Fáze γ' obsahuje přibližně 25 at. % dusíku [2]. Přítomnost uhlíku v oceli silně omezuje vznik tohoto nitridu. Jeho finální tvrdost je 450 až 500 HV [15].

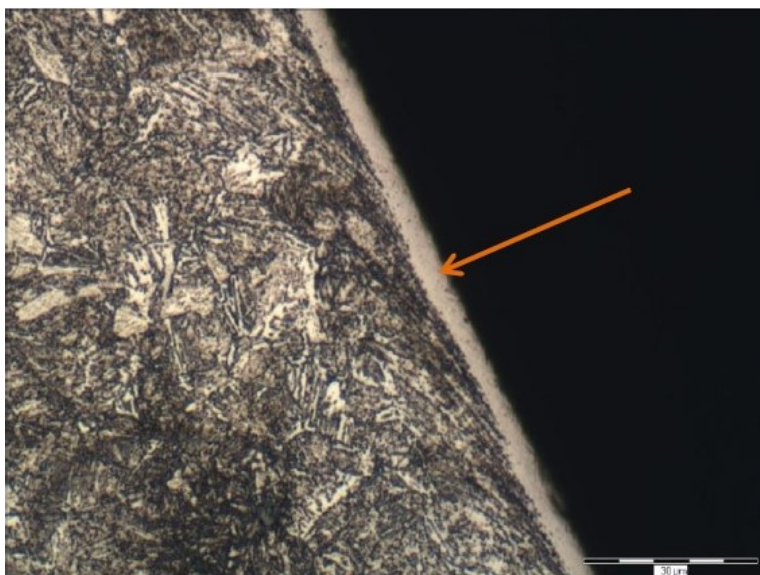
Dalším významným nitridem je Fe_{2-3}N , který bývá označován jako ϵ . Je tvořen hexagonální těsně uspořádanou mřížkou a obsahuje přibližně 35-45 at. % dusíku. Vzhledem k jeho vlastnostem a menší tvrdosti je v nitridovaných vrstvách žádoucí [2]. Jeho stav je stabilní v širokém rozsahu obsahu dusíku. Výsledná tvrdost dosahuje 250 až 300 HV, ovšem přítomnost uhlíku podporuje vznik karbonitridu $\text{Fe}_{2-3}(\text{C}, \text{N})$. Ten je křehčí a dosahuje tvrdosti 400 až 450HV [15].

Nitrid Fe_2N je označován jako ξ fáze. Tento nitrid je nežádoucí vzhledem ke svým křehkým vlastnostem [15].

2.4.2.1. Složení a vlastnosti difuzní nitridované vrstvy

Nitridovaná vrstva se skládá ze dvou základních částí:

- Povrchová vrstva nitridů, která obsahuje fáze γ' a ϵ , popřípadě směs těchto dvou fází, je označována jako sloučeninová vrstva. Jedná se o vrstvu, která je nazývána bílou vrstvou, neboť je zcela zřetelná na metalografickém výbrusu (obr. 7). V praxi dosahuje tloušťky maximálně 0,01 mm. Vrstva není zcela rozptýlena do součásti, znamená to tedy, že zůstává na povrchu materiálu. Tloušťka této vrstvy roste úměrně s časem, teplotou a svůj vliv má také složení aktivního plynu v atmosféře. Nemalý vliv na vlastnosti této vrstvy má i obsah uhlíku ve zpracovávané oceli, který mění podmínky nukleace na povrchu součásti. Právě změna této morfologie zapříčiňuje vznik sloučeninové vrstvy [7].

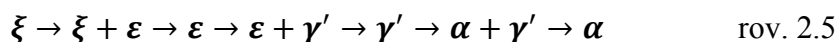


Obrázek 7 Znázornění bílé vrstvy [2].

- Oblast pod bílou vrstvou je nazývána difúzní zónou. Tato oblast je tvořena stabilními nitridy, které vznikají reakcí dusíku se železem. Z hlediska vlastností je považována za významnější. Obsahuje fáze γ' a α . Dusík je zde přítomen v tuhém roztoku sloučený se železem a legujícími prvky, může tvořit síťové nitridy po hranicích zrn, popřípadě může být vyloučený jako nitridy uvnitř zrn. Difúzní vrstva nedosahuje tvrdosti jako bílá vrstva. Její tvrdost klesá směrem k jádru součásti. Tloušťka dosahuje velikosti od setin do desetin milimetrů [2].

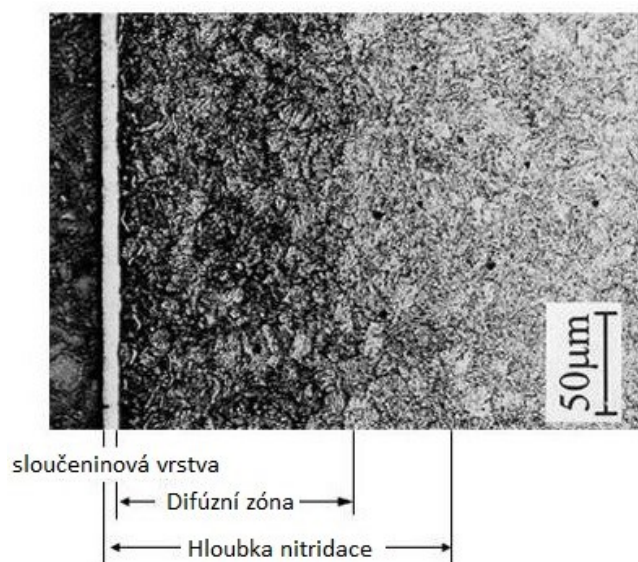
S ohledem na rovnovážný diagram je mikrostruktura nitridované vrstvy velice složitá. Jednotlivé fáze jsou velice zřetelně odděleny. Vrstva je považována za nehomogenní. Fáze ϵ

i nitridy legur mají v různé hloubce vrstvy různou koncentraci dusíku. V ocelích s vyšším obsahem uhlíku vznikají taktéž mnohem složitější sloučeniny – karbonitridy. Pořadí fází v nitridové vrstvě bývá různé při podeutektoidním a nadeutektoidním sycení a mění se taktéž s rychlostí ochlazování. Při pomalém ochlazování z nitridační teploty jsou fáze následovně uloženy směrem od povrchu k jádru podle rov. 2.5 [3]:



Fáze ξ při klasických parametrech nitridace nevzniká. Dvoufázové oblasti $\alpha + \gamma'$ a $\varepsilon + \gamma'$ vznikají pomalým ochlazováním nitridovaných vrstev vzniklých při podeutektoidních i nadeutektoidních teplotách [3].

Typická struktura nitridované vrstvy je znázorněna na obr. 8.



Obrázek 8 Typická struktura nitridované vrstvy [22].

Při hodnocení nitridované vrstvy se ověřuje hloubka, tvrdost a zejména rovnoměrnost povrchové vrstvy. Tvrdost je standardně měřena metodou podle Vickerse a u velmi tenkých vrstev podle Knoopu. Hloubka se hodnotí při zvětšení 5x až 12,5x. Vyhodnocení probíhá v kolmém směru na povrch součásti.

Další způsob měření je prováděn z příčného metalografického řezu. Tato plocha je naleptána vhodným roztokem pro zvýraznění mikrostrukturních prvků [3]. Pro stanovení hloubky nitridace neexistuje žádná speciální norma. Mezinárodní úmluvy však popisují, že za nitridovanou vrstvu je považována vzdálenost od povrchu součásti k místu, kde je tvrdost

o 50 HV1 vyšší než tvrdost jádra. Není tedy tak důležitá povrchová tvrdost, na rozdíl od jakosti materiálu a procesu tepelného zpracování, které nitridaci předcházelo [10] [11].

2.4.2.2. *Faktory ovlivňující vlastnosti nitridované vrstvy*

Množství uhlíku ve zpracovávané oceli ovlivňuje množství fáze γ' a ϵ ve vytvořené nitridované vrstvě. V typické nitridované oceli s obsahem uhlíku cca 0,4 % bude množství fáze γ' a ϵ přibližně stejná, kdežto s vyšším obsahem uhlíku se zvýší i obsah fáze ϵ ve sloučeninové vrstvě. Čím nižší je obsah uhlíku v oceli, tím větší je obsah fáze γ' . Obsah uhlíku má tedy vliv na složení sloučeninové vrstvy, nikoliv však na její tloušťku [7].

2.4.2.3. *Ovlivnění tloušťky sloučeninové vrstvy*

Tvorba požadované bílé vrstvy je nejvíce kontroverzním tématem v oblasti nitridace. Požadované vlastnosti sloučeninové vrstvy zcela jistě závisí na konečné aplikaci zpracovávaných dílů. Pro stanovení správné koncentrace bílé vrstvy je nezbytné znát pracovní podmínky, při kterých bude daný díl dlouhodobě fungovat. Je známo několik způsobů, jak ovlivnit výsledný charakter sloučeninové vrstvy.

a) Ředění

Je-li vodík během plynové nitridace postupně přidáván do proudu amoniaku, dojde ke zředění dusíkové složky amoniaku. To sníží množství dostupného dusíku, který difunduje do povrchu součásti, a tím snížení tloušťky difúzní vrstvy [7].

b) Dvoustupňový proces

Tento proces byl vyvinut Dr. Carlem Floem v roce 1942 a jak již z názvu vyplývá, zahrnuje dvoufázový postup. První krok je při typické nitridační teplotě, což je okolo 500 °C, kdy dochází ke klasické disociaci amoniaku, tj. mezi 15 a 30 %. Druhým krokem je nitridace při zvýšené teplotě, okolo 540 a 565 °C. Zde je zvýšena míra disociace na 70 až 80 %. Tímto efektem lze dosáhnout tenké sloučeninové vrstvy. Princip spočívá ve snížení množství dostupného dusíku pro povrchovou difúzi a zároveň zajištění zvýšení rychlosti difúze. Výše teploty v druhém kroku musí být pečlivě zvolena, neboť vyšší teploty způsobují riziko vytvoření síťoví na hranicích zrn. To vede ke vzniku poruchy, zejména na ostrých částech materiálu. Metoda dvoustupňového procesu nemá vliv na konečnou tvrdost nitridované vrstvy [7].

2.4.2.4. Výpočet tloušťky sloučeninové vrstvy

Podmínky tvorby sloučeninové vrstvy jsou ovlivněny následujícími faktory:

- čas,
- teplota přehřevu,
- teplota při procesu nitridace,
- tlak v průběhu zpracování,
- složení aktivního plynu.

Výpočet tloušťky sloučeninové vrstvy je dán Harrisovým vzorcem (rov. 2.6):

$$\text{Tloušťka sloučeninové vrstvy} = \sqrt{t} \cdot f \quad \text{rov. 2.6}$$

kde t je doba zpracování na nitridační teplotě a f vyjadřuje faktor teploty. Tento vzorec předpokládá úplnou čpavkovou atmosféru bez ředícího plynu. Disociační míra je 30 %. Rovněž záleží na rychlosti výměny plynu v objemu nitridační komory. Pokud se do amoniaku přidává dusík, zvyšuje se nitridační potenciál amoniaku, nebo pokud se k amoniaku přidává vodík, naopak se redukuje nitridační potenciál a rychlost výměny plynu se zvýší v závislosti na zvýšení zředěného objemu plynu [7].

2.4.3. Materiály určené k nitridování

Při procesech nitridace se takřka obdobným způsobem tvoří povrchová vrstva jak u nelegované oceli, tak u slitinové oceli. U nelegované oceli se difundující uhlík slučuje se železem. U slitinové oceli se dusík slučuje ještě s jinými prvky. Dusík se nejprve sloučí s těmi prvky, které jsou mu nejpodobnější. Význam prvků přítomných v oceli se posuzuje podle ovlivnění výsledných mechanických vlastností. Při nitridaci měkkých ocelí hrozí snadné přesycení dusíkem. V tomto případě vzniká tlustá nitridovaná vrstva se sklonem ke křehkosti a destrukci při broušení. Nitridování tvrdších ocelí trvá zpravidla delší dobu, protože obsažený cementit klade odpor difúzi dusíku do povrchu materiálu.

Chrom – jeho obsah negativně působí na výslednou hloubku nitridované vrstvy, zároveň však pozitivně působí na pohlcování sytícího prvku, má pozitivní vliv na tvrdost nitridované vrstvy, zlepšuje prokalitelnost i výsledné mechanické vlastnosti jádra zejména houževnatost.

Hliník – tvoří velmi jemné nitridy, díky nimž se dosahuje vysokých tvrdostí povrchu součástí. Způsobuje však možné křehnutí oceli, při dlouhé výdrži na nitridované teplotě.

Molybden – pozitivně ovlivňuje náchylnost ke zkřehnutí oceli. Výsledná ocel není tolik náchylná na popouštěcí křehkost, a to i při dlouhé výdrži a pomalém ochlazování materiálu.

Vanad – obdobně jako chrom podporuje vznik vrstev o vysoké tvrdosti a zjemňuje zrna oceli.

Nikl – výsledná tvrdost nitridované vrstvy je nižší, neboť nikl brzdí difúzi dusíku do materiálu. Zaručuje však dobrou houževnatost a pevnost materiálu.

Optimální vlastnosti jak nitridované vrstvy, tak i jádra zaručí, když se před samotnou nitridací zařadí proces zušlechťování. Teplota popouštění musí být vždy vyšší než teplota nitridace [3].

Volba oceli pro nitridaci musí být velmi pečlivě zvážena. Záleží především na:

- geometrii výsledného dílu,
- provozních podmínkách, ve kterých bude součást pracovat,
- podmínkách zvýšeného opotřebení,
- vystavení součásti korozi,
- vystavení součásti cyklickému namáhání při zvýšené teplotě [6].

Nerezové oceli lze úspěšně nitridovat pomocí plazmy nebo iontů, nelze je však zpracovávat pomocí klasických postupů nitridace. Před samotným procesem nitridace je však nutné depasivovat povrchovou vrstvu na bázi oxidu chrómu.

Jednoduchým a všeobecným pravidlem je, že čím nižší je obsah legujících prvků v oceli, tím hlubší může být výsledná nitridová vrstva, ovšem s nižší tvrdostí. Naopak, čím vyšší je obsah legujících prvků v materiálu, tím lze dosáhnout vyšších povrchových tvrdostí [6].

Přehled typů difúzního zpracování pro jednotlivé druhy materiálu je znázorněn na obr. 9. Oceli vhodné pro nitridování jsou uvedeny v tabulce 2.



Obrázek 9 Druhy nitridačních procesů u jednotlivých druhů materiálů [7].

Tabulka 2 Oceli vhodné pro nitridování [19].

Materiál ČSN	DIN	HV 1	Hloubka vrstvy (mm)	Materiál ČSN	DIN	HV 1	Hloubka vrstvy (mm)
11 483	-	380 - 420	0,3 - 0,4	17 115	1.4718	800 - 1200	0,05 - 0,15
12 040	1.0501	400 - 500	0,2 - 0,4	17 240	1.4301	800 - 1200	0,05 - 0,15
13 180	-	450 - 550	0,2 - 0,4	17 322	-	800 - 1200	0,05 - 0,10
14 109	1.3505	500 - 700	0,2 - 0,3	17 347	1.4571	800 - 1200	0,05 - 0,10
14 140	1.7034	600 - 700	0,3 - 0,4	17 465	1.4871	800 - 1200	0,05 - 0,10
14 220	1.7131	600 - 750	0,3 - 0,6	19 083	1.173	400 - 500	0,3 - 0,4
14 221	1.7147	600 - 750	0,3 - 0,5	19 313	1.2842	400 - 550	0,2 - 0,4
14 340	1.8504	900 - 1200	0,2 - 0,4	19 314	1.2510	400 - 550	0,2 - 0,4
15 128	1.7715	600 - 800	0,2 - 0,4	19 434	1.2082	800 - 1000	0,1 - 0,2
15 131	1.7220	600 - 700	0,3 - 0,4	19 436	1.2080	800 - 1000	0,1 - 0,2
15 142	1.7225	600 - 700	0,3 - 0,4	19 487	1.2162	650 - 750	0,3 - 0,5
15 230	-	750 - 900	0,3 - 0,4	19 520	1.2311	750 - 850	0,3 - 0,6
15 260	1.8159	500 - 650	0,2 - 0,3	19 541	1.2365	800 - 1000	0,2 - 0,4
15 313	1.7380	800 - 1000	0,2 - 0,4	19 550	1.2357	800 - 900	0,3 - 0,5
15 320	-	600 - 750	0,3 - 0,4	19 552	1.2343	900 - 1200	0,2 - 0,3
15 330	1.8519 1.7707	800 - 1000	0,3 - 0,5	19 554	1.2344	900 - 1200	0,2 - 0,3
15 340	1.8507	800 - 1000	0,2 - 0,4	19 573	1.2379	900 - 1300	0,1 - 0,2
16 343	1.6582	700 - 800	0,3 - 0,4	19 663	1.2714	750 - 850	0,3 - 0,4
16 347	1.8550	800 - 1200	0,2 - 0,4	19 721	1.2581	800 - 1000	0,2 - 0,3
16 420	1.5752	500 - 650	0,2 - 0,4	19 830	1.3343	1000 - 1300	do 0,1
16 720	-	700 - 800	0,2 - 0,4	422456	-	400 - 600	0,2 - 0,4
17 022	1.4021	800 - 1200	0,05 - 0,15	422425	-	600 - 700	0,2 - 0,4

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Cíl experimentální části

Diplomová práce se zabývá popisem chemicko-tepelného zpracování, převážně pak problematikou nitridace. Cílem praktické části, je zhodnocení vlivu nastavených parametrů procesu nitridace v plynném prostředí na výslednou jakost nitridované vrstvy. Tento vliv byl ověřen na vzorcích z oceli 15 142 (označených A) a na vzorcích z oceli 19 552 (označených B), jež byly společně zpracovány čtyřmi různými technologickými postupy nitridace, které se lišily nastavenými parametry. Ze vzorků byly připraveny metalografické výbrusy, provedeno vyhodnocení mikrostruktury spolu s měřením tvrdostí nitridované vrstvy. V závěru praktické části je zhodnocena závislost mezi jednotlivými nastavenými parametry chemicko-tepelného zpracování a tloušťkou, složením a tvrdostí nitridované vrstvy.

3.2. Vstupní materiál

Jako vstupní materiál na vzorky byla zvolena ocel 15 142, označena jako A. Vzorky B byly vyrobeny z oceli 19 552. Důraz byl kladen na řezání vzorků z jednoho kusu materiálu, aby nedošlo k ovlivnění vzorků vlivem odlišné tavby materiálu.

Ocel 15 142

Jedná se o nízkolegovanou ušlechtilou chrom – molybdenovou ocel, která je určena především k zušlechťování. Ekvivalentem je ocel podle evropského značení 42CrMo4 nebo materiálového čísla 1.7225 (1.7227). Tato ocel se vyznačuje dobrou prokalitelností, není náchylná k popouštěcí křehkosti. Je však náchylná ke vzniku trhlin po procesech kalení, především v místech s povrchovými vadami. Je určena především pro namáhané strojní díly. Chemické složení oceli je uvedeno v tabulce 3 [17].

Tabulka 3 Chemické složení oceli 15 142 (42CrMo4) v hm. % [17].

C [%]	Si [%]	Mn [%]	P [%]	S [%]	Cr [%]	Mo [%]
0,36-0,47	max. 0,43	0,56-0,90	max. 0,030	max 0,040	0,85-1,25	0,12-0,33

Ocel 19 552

Je středně legovaná chrom-molybden-vanadová ocel určená pro práci za tepla. Jako ekvivalent označení této oceli je často používán X37CrMoV5 nebo 1.2343. Tato ocel je určená pro nástroje, které pracují za tepla jako například lisovací trny a matice, nástroje na protlačování apod. Chemické složení oceli 19 552 je uvedeno v tabulce 4 [18].

Tabulka 4 Chemické složení oceli 19 552 (X37CrMoV5) v hm. % [18].

C [%]	Si [%]	Mn [%]	Cr [%]	Mo [%]	V [%]
0,33- 0,41	0,80-1,20	0,25-0,50	4,8-5,50	1,10-1,50	0,30-0,50

U materiálů, které byly použity na výrobu vzorků A a B, byly požadovány certifikáty složení oceli. Oba certifikáty jakosti vykazovaly správné chemické složení pro ocel 15 142 a 19 552. Vzorek typu A měl certifikát čínského původu, vzorek B českého.

Chemické složení ocelí bylo ověřeno pomocí emisní spektrální analýzy. Ta spolehlivě ověří množství prvků přítomných v oceli. Analýza byla provedena na přístroji Q4 Tasman, který pracuje vyjiskřovací metodou za přítomnosti argonu.

Výsledky chemického složení ocelí pomocí emisní spektrální analýzy (tabulka 5) ukázaly odchylku v množství manganu u vzorku A z oceli 15 142. Zde byl zjištěn mírně zvýšený obsah manganu o 0,02 hm. % nad horní mezí. Výsledky materiálu 19 552 vyšly v souladu s certifikátem.

Tabulka 5 Chemické složení ocelí pomocí emisní spektrální analýzy v hm. %.

Ocel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V
15 142	0,425	0,220	0,920	0,020	0,004	1,031	0,243	0,006
19 552	0,393	0,961	0,361	0,017	-	5,126	1,204	0,390

3.3. Tepelné zpracování před nitridací

Zušlechťování je kombinací martenzitického kalení a popouštění při vysokých teplotách, které se pohybují od 450 °C do 650 °C. Výsledkem tohoto zpracování je ideální poměr mezi pevností a houževnatostí zpracovaného materiálu. Důležitým parametrem je zvolení takové popouštěcí teploty, která je vyšší než teplota zpracování u následujících procesů [20].

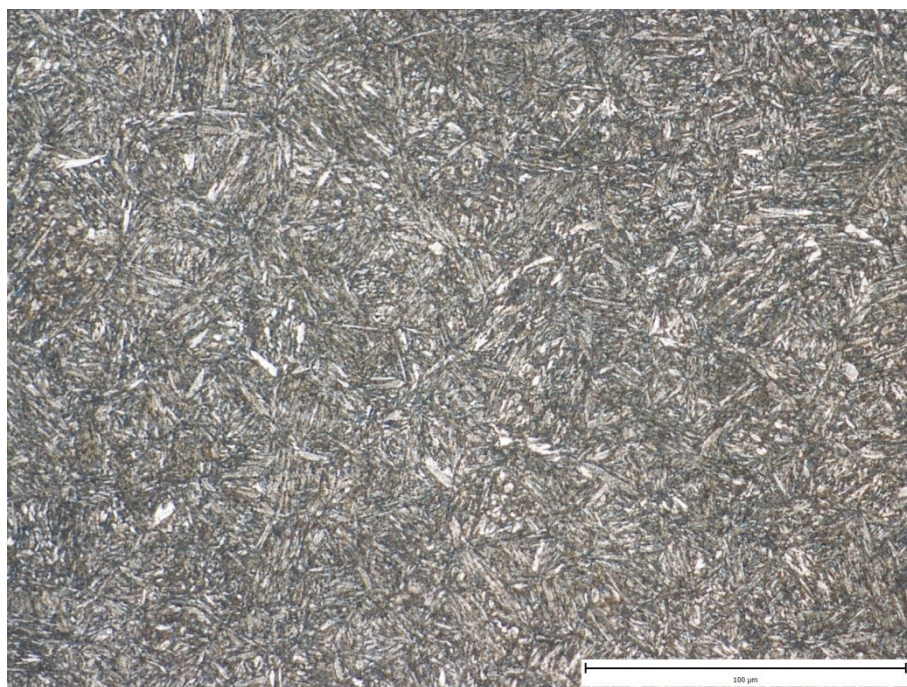
Hranol z oceli 15 142 (ozn. A) byl zpracován v atmosférické peci za přítomnosti endoatmosféry. Kalení proběhlo z teploty 860 °C do oleje o teplotě 70 °C. Důležitým

parametrem bylo následné popouštění, které proběhlo v popouštěcí peci, taktéž s endoatmosférou, a to při teplotě 600 °C po dobu 70 minut.

Výsledná tvrdost oceli 15 142 (vzorku A) po zušlechtění byla $37,5 \pm 0,5$ HRC. Mikrostruktura zušlechtěné oceli 15 142 zdokumentovaná na obr. 10 a 11 je martenzitico-bainitická.

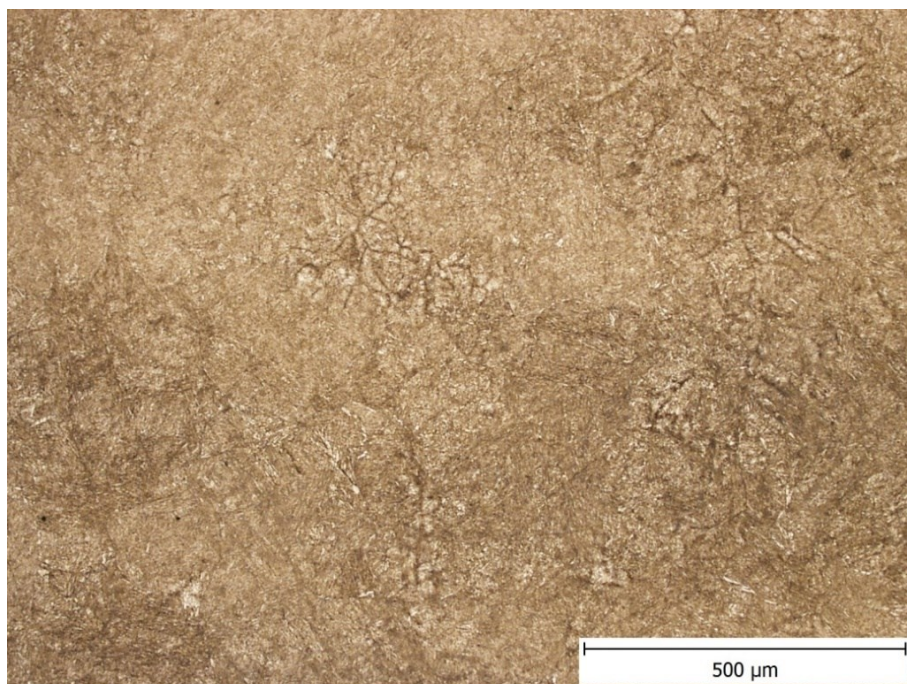


Obrázek 10 Ocel 15 142 ve stavu po zušlechtění (vzorek 0A).

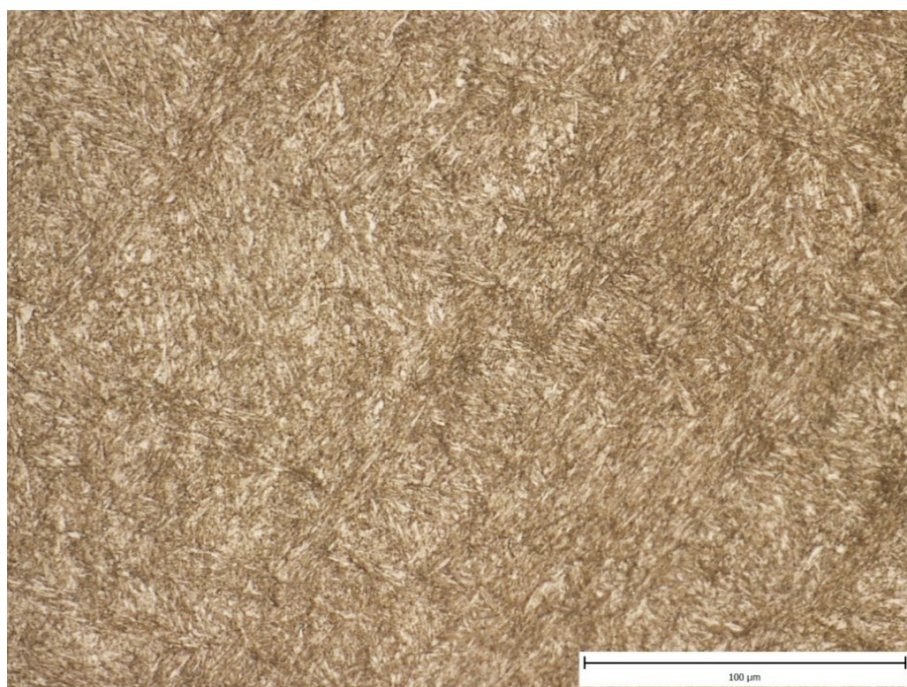


Obrázek 11 Ocel 15 142 ve stavu po zušlechtění (vzorek 0A) - detail.

Hranol z oceli 19 552 (ozn. B) byl zušlechtěn ve vakuové peci, kde kalení probíhalo z teploty 1030 °C a zchlazení dusíkem při tlaku 3 bary za použití turbíny. U materiálů 19 552 a podobných je důležité dodržet vícenásobné popouštění. V tomto případě se jednalo o tři procesy popouštění, vždy na 600 °C s průměrnou dobou výdrže 200 minut. Tvrdost oceli 19 552 (vzorku B) po zušlechtění byla $43,5 \pm 0,5$ HRC. Mikrostruktura zušlechtěné oceli 19 552 zdokumentovaná na obr. 12 a 13 je martenzitico-bainitická.



Obrázek 12 Ocel 19 552 ve stavu po zušlechtění (vzorek 0B).



Obrázek 13 Ocel 19 552 ve stavu po zušlechtění (vzorek 0B) - detail.

Jak již bylo zmíněno, čistota dílů před nitridací má přímý vliv na výslednou jakost nitridované vrstvy výstupních dílů. Praní proběhlo v odmašťovadle Larsol v zařízení určeném na odmašťování dílů před zpracováním ve vakuových pecích od výrobce Kraitex. Tato pračka pracuje na principu ponoru do alkoholové lázně po dobu 20 minut, kde dojde spolehlivě k odstranění všech zbytků rezných kapalin a emulzí, v našem případě však spíše kalicího oleje. Praní se provádí bezprostředně před založením vsázky do nitridační pece. V případě absence průmyslové pračky se zcela běžně používá otření dílů technickým lihem, případně jiným odmašťovadlem.

3.4. Popis procesu nitridace

Vzorky byly zpracovány ve firmě GALVAMET spol. s.r.o. na peci SECO/WARWICK. Tato pec je výjimečná svou patentovanou metodou ZeroFlow®, při níž je minimalizována spotřeba sytícího plynu – čpavku.

Vzorky A i B byly vždy současně zpracovány v nitridační peci SECO/WARWICK (obr. 14) metodou ZeroFlow® čtyřmi různými nitridační procesy. Tyto procesy se lišily nitridační teplotou, délkou setrvání na nitridační teplotě a zároveň nastaveným nitridačním potenciálem K_N . Přehled nastavených parametrů je znázorněn v tabulce 6.



Obrázek 14 Nitridační vakuová pec SecoWarwick.

Tabulka 6 Přehled nitridačních procesů.

Vzorek	Ocel	Nitridační teplota	Výdrž na nitrid. teplotě	K _N
0A	15 142	Vzorky pouze zušlechtěny		
0B	19 552	Vzorky pouze zušlechtěny		
1A	15 142	550°C	1000 min	1,2 %
1B	19 552	550°C	1000 min	1,2 %
2A	15 142	550°C	570 min	1,2 %
2B	19 552	550°C	570 min	1,2 %
3A	15 142	550°C	1500 min	0,5 %
3B	19 552	550°C	1500 min	0,5 %
4A	15 142	510°C	500 min	1,2 %
4B	19 552	510°C	500 min	1,2 %

Jednotlivé kroky při procesu nitridace jsou popsány v tabulce 7. Vzorky byly vždy zpracovány stejným způsobem až na kroky 7 a 8, kde je rozdíl v nastavených parametrech teploty, výdrže na teplotě a nitridačního potenciálu K_N.

Tabulka 7 Společné parametry nitridační procesů.

Krok č.	Operace
1	Ohřev na teplotu 360 °C
2	Výdrž na teplotě 360 °C po dobu 60 minut. Atmosféra vzduch.
3	Výdrž na teplotě 360 °C po dobu 60 minut. Atmosféra průtok dusíku N ₂ .
4	Výdrž na teplotě 360 °C po dobu 90 minut. Atmosféra průtok amoniaku NH ₃ .
5	Ohřev na teplotu 490 °C. Atmosféra průtok amoniaku NH ₃ .
6	Nitridování při teplotě 490 °C, výdrž 120 minut, K _N = 1,2.
7	Ohřev na nitridační teplotu dle tabulky 6.
8	Nitridování při teplotě, výdrži a K _N dle tabulky 6.
9	Průplach pece dusíkem N ₂ po dobu 45 minut.
10	Ochlazení na teplotu 60 °C za 30 minut při tlaku dusíku 15 mbar.

3.5. Metalografická příprava vzorku

Ze vzorků ve tvaru hranolků byly vyřezány metalografické vzorky o velikosti umožňující zalití do metalografické pryskyřice. Vzorky byly řezány na metalografické pile Struers Labotom-3 s manuálním posuvem. Bylo nezbytné dbát na opatrný přítlak řezného kotouče z důvodu nebezpečí popraskání nebo vytrhání nitridované vrstvy.

Vyřezané vzorky A i B byly zality za tepla do metalografické pryskyřice MultiFast na zařízení Struers LaboPress-1 s přítlakem 20-25 kN. Zalévání trvalo šest minut, chlazení a vytvrzení vzorku taktéž šest minut. Po zalití vzorku byly vzorky označeny gravírovacím perem.

Následnou operací bylo nutné minimalizovat nerovnosti na hodnocené ploše vzorku. Tyto nerovnosti vznikají při řezání vzorků. Broušení probíhalo za mokra na SiC brusných papírech o zrnitosti 60 až 1200, přičemž při přechodu na jemnější brusný papír se vzorek otáčí o 90°. Tím se eliminují stopy po předchozí operaci [14].

Další nezbytnou operací je leštění, kdy nedochází k úbytku materiálu ze vzorku, ale pouze k vyhlazení povrchové drsnosti vzorku. Leštění bylo provedeno mechanicky na leštícím kotouči s přídavkem diamantové suspenze. Po vyleštění je nezbytné precizní očištění a opláchnutí povrchu vzorku vodou a lihem [14].

Leptání slouží k vyvolání mikrostruktury vzorku. Jedná se o nejcitlivější operaci v přípravě metalografických vzorků. Volba typu leptadla závisí na materiálu vzorku. V tomto případě byl použit 4% roztok kyseliny dusičné v alkoholu označený jako Nital.

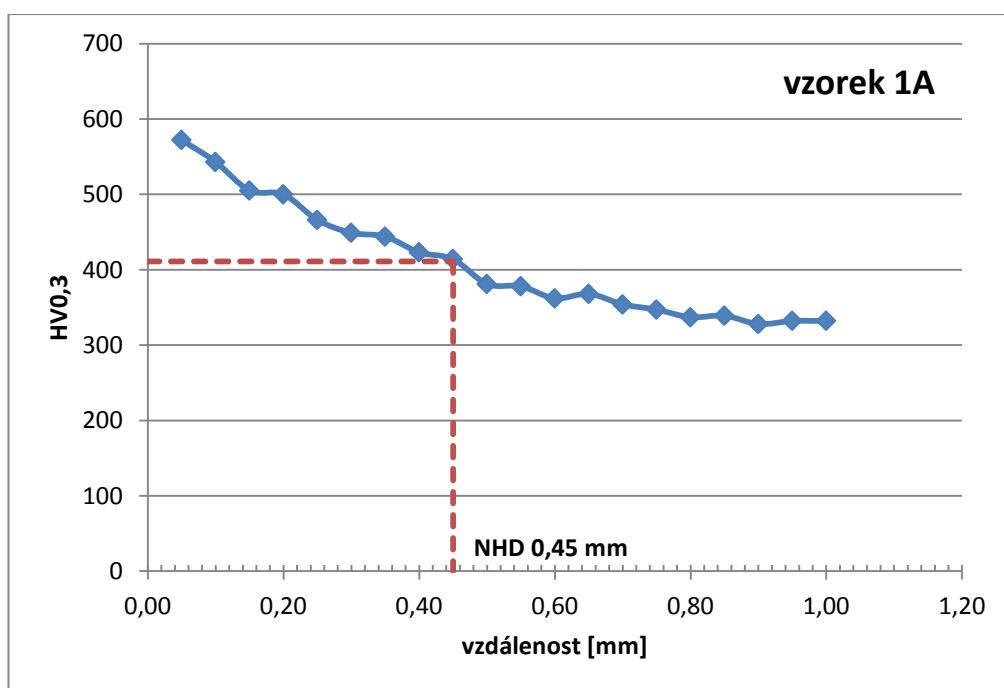
3.6. Průběh vyhodnocení nitridované vrstvy

Naleptané vzorky A i B byly zdokumentovány pomocí světelného metalografického mikroskopu Olympus GX51 při zvětšení 100x a 500x.

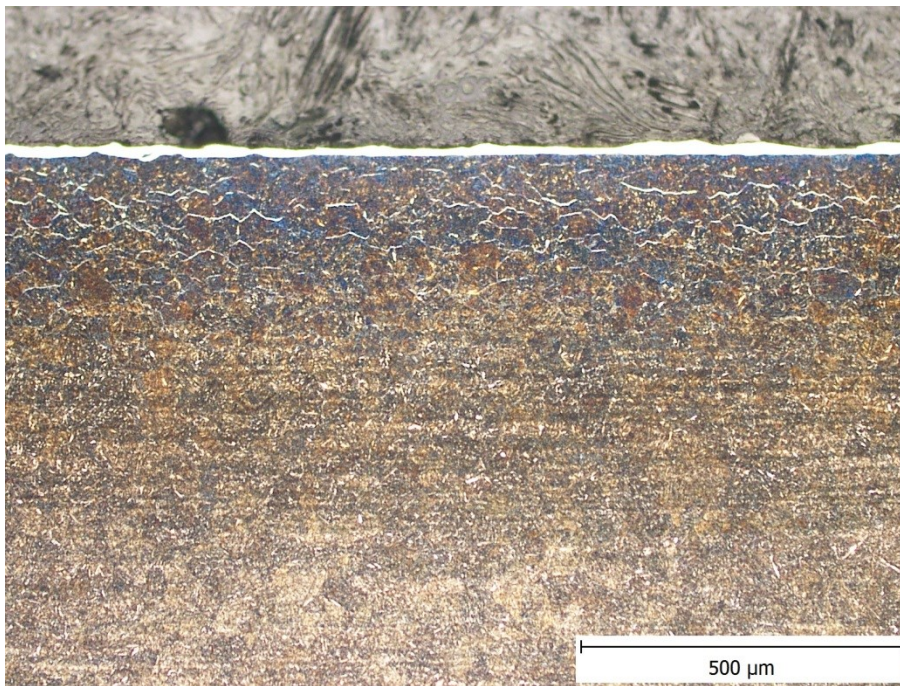
Tvrдость nitridované vrstvy byla měřena na tvrdoměru LECO AMH 2000 při zatížení HV0,3, tj. 300 g, metodou podle Vickerse. Pro stanovení hloubky nitridované vrstvy neexistuje žádná norma. Postupuje se tedy podle mezinárodních úmluv a zvyklostí. Za nitridovanou vrstvu je považována vzdálenost od povrchu součásti až k místu, kde je naměřena tvrdost o 50 HV vyšší, než je tvrdost jádra. Z toho vyplývá, že nezáleží na tvrdosti povrchu součásti nebo na konkrétní mezní hodnotě tvrdosti, jako je tomu u procesu cementace nebo povrchového kalení. Naopak záleží na vstupní jakosti materiálu a na tepelném zpracování před samotnou nitridací [12] [21].

Pro určení průběhu tvrdosti bylo použito dvacet vtisků zkušebního tělíska s rozestupem 0,05 mm. To znamená, že byla měřena hloubka od povrchu součásti do 1 mm směrem k jádru součásti. Z naměřených hodnot tvrdostí byly sestrojeny grafy závislosti tvrdosti HV 0,3 na vzdálenosti od povrchu a stanovena hloubka nitridované vrstvy dle výše popsané úmluvy.

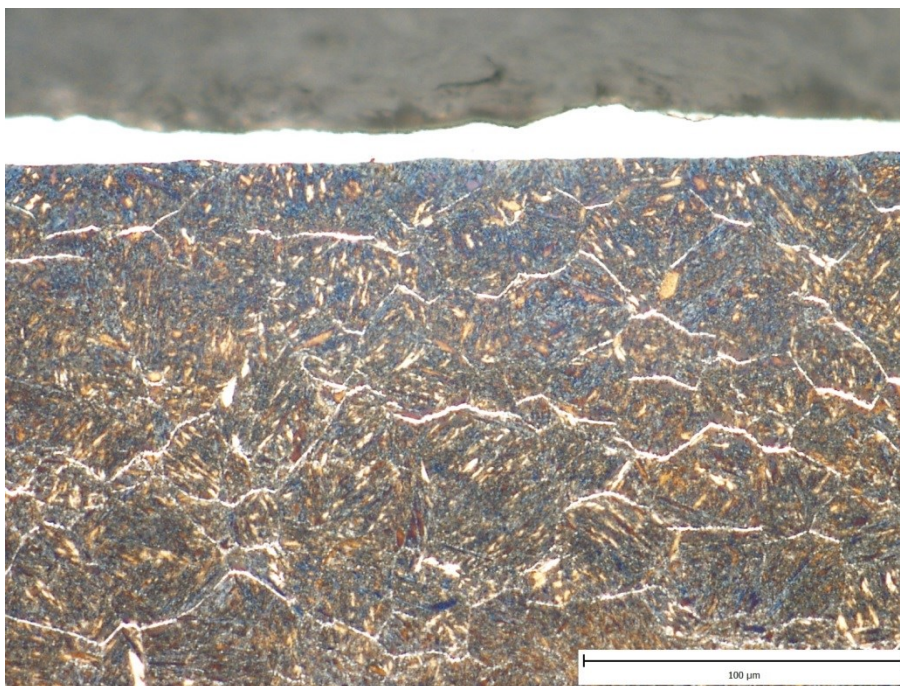
Vzorek 1A z oceli 15 142 byl nitridován při teplotě 550°C po dobu 1000 min při nitridačním potenciálu K_N 1,2 %. Průměrná tvrdost jádra byla naměřena 361 HV0,3. Pro tvrdost o 50 jednotek vyšší, tj. 411 HV0,3, byla určena hloubka nitridované vrstvy 0,45 mm. Průběh tvrdosti HV0,3 v závislosti na vzdálenosti je zaznamenán v grafu na obr. 15. Nitridovaná vrstva byla na povrchu tvořena nerovnoměrnou bílou vrstvou na bázi Fe_4N o tloušťce cca 20 μm a difúzní vrstvou s výskytem síťoví po hranicích původních austenitických zrn do hloubky 250 μm (obr. 16 a 17). Síťoví po hranicích zrn bude mít vliv na zvýšení křehkosti nitridované vrstvy.



Obrázek 15 Průběh tvrdosti HV0,3 vzorku 1A, ocel 15 142, parametry nitridace 550°C/1000 min/ K_N 1,2 %.

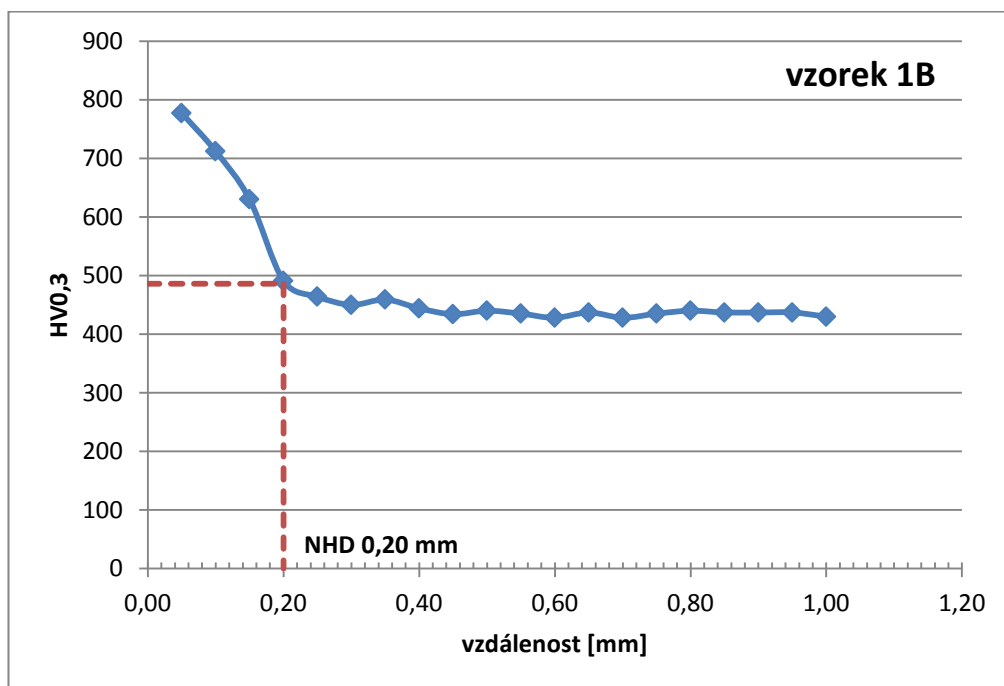


Obrázek 16 Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku 1A, ocel 15 142, parametry nitridace 550°C/1000 min/ K_N 1,2 %.

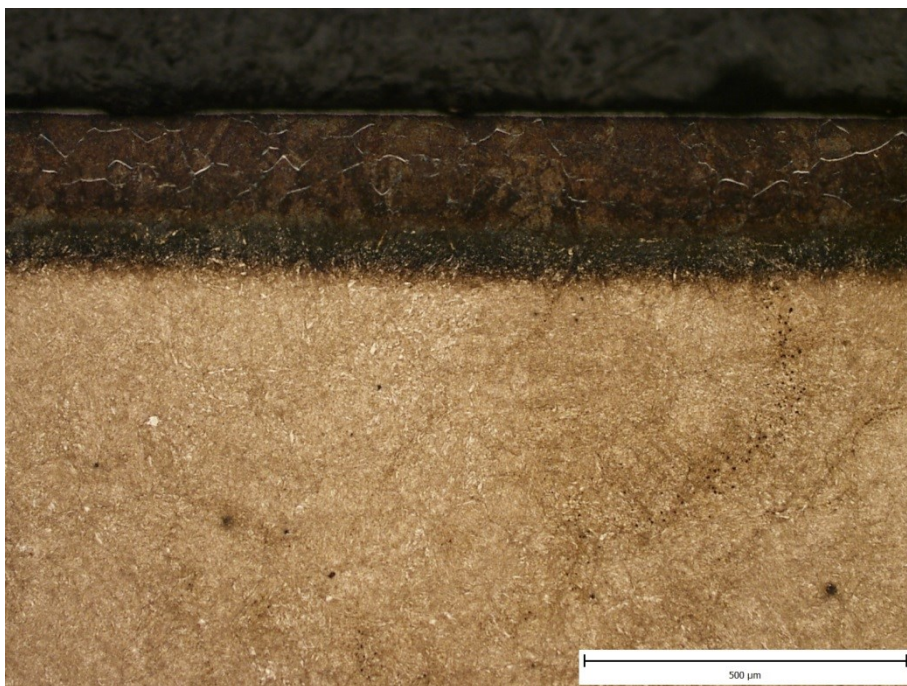


Obrázek 17 Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku 1A, ocel 15 142, detail, bílá vrstva Fe_4N , síťoví, parametry nitridace 550°C/1000 min/ K_N 1,2 %.

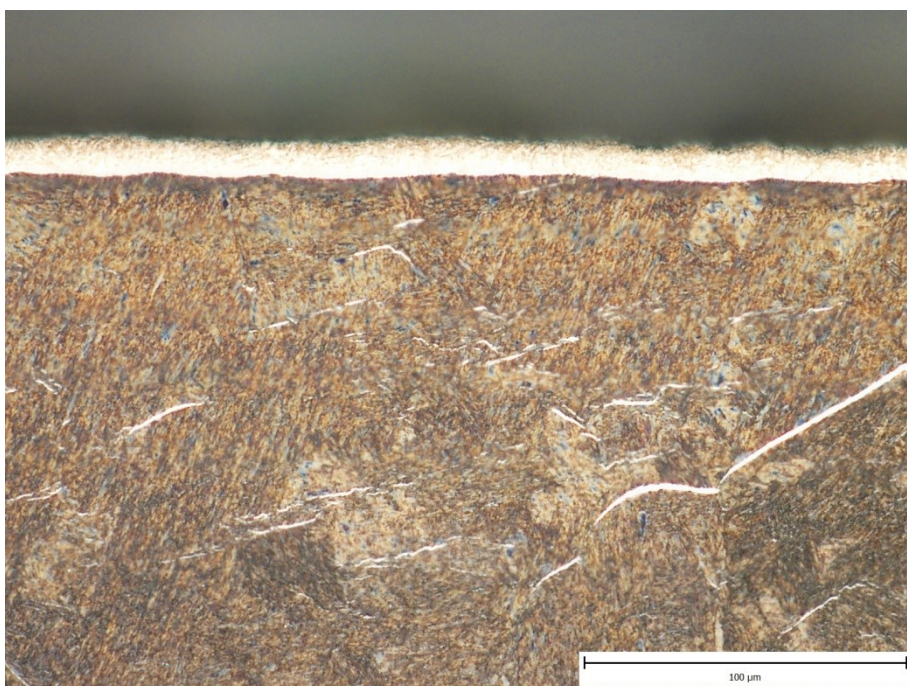
Vzorek 1B z oceli 19 552 nitridovaný při stejných podmínkách jako vzorek 1A z oceli 15 142, tj. při teplotě 550°C po dobu 1000 min při nitridačním potenciálu K_N 1,2 %, vykazoval prudší pokles v průběhu tvrdosti. Průměrná tvrdost jádra byla naměřena 436 HV_{0,3}. Pro tvrdost o 50 jednotek vyšší, tj. 486 HV_{0,3}, byla určena hloubka nitridované vrstvy 0,20 mm. Průběh tvrdosti HV_{0,3} v závislosti na vzdálenosti je zaznamenán v grafu na obr. 18. Nitridovaná vrstva (obr. 19 a 20) byla na povrchu tvořena bílou vrstvou na bázi Fe₄N o tloušťce cca 12 μm a difúzní vrstvou o tloušťce 180 μm s výskytem síťoví po hranicích původních austenitických zrn. Celková tloušťka nitridové vrstvy odečtená z metalografického výbrusu zasahuje do hloubky cca 250 μm. Síťoví není tak výrazné jako v případě oceli 15 142.



Obrázek 18 Průběh tvrdosti HV_{0,3} vzorku 1B, ocel 19 552, parametry nitridace 550°C/1000 min/ K_N 1,2 %.

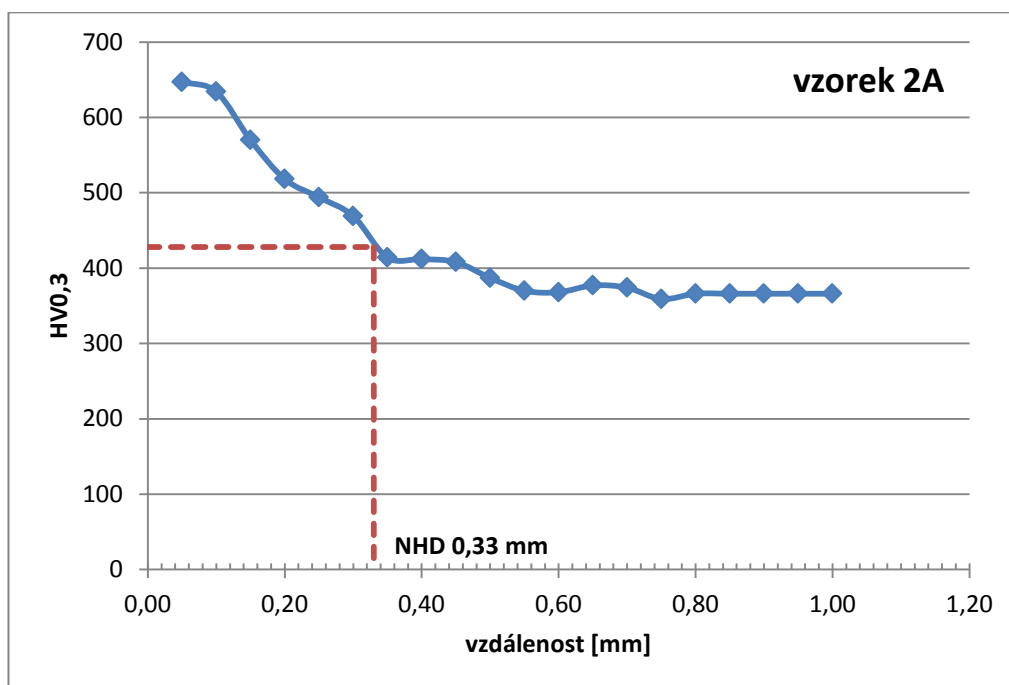


Obrázek 19 Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku 1B, ocel 19 552, parametry nitridace 550°C/1000 min/ K_N 1,2 %.

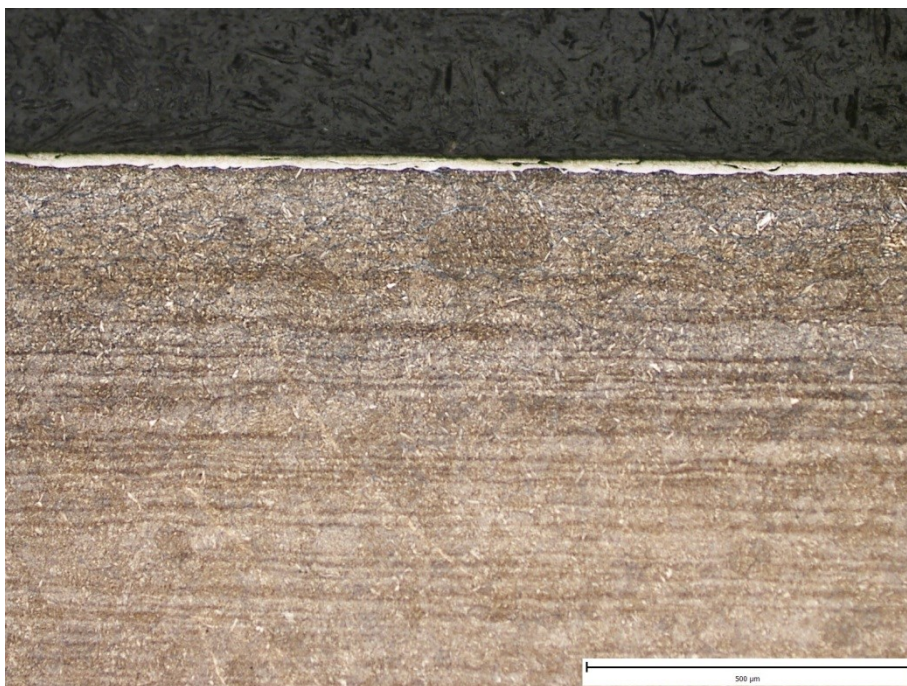


Obrázek 20 Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku 1B, ocel 19 552, detail, bílá vrstva Fe_4N , síťoví, parametry nitridace 550°C/1000 min/ K_N 1,2 %.

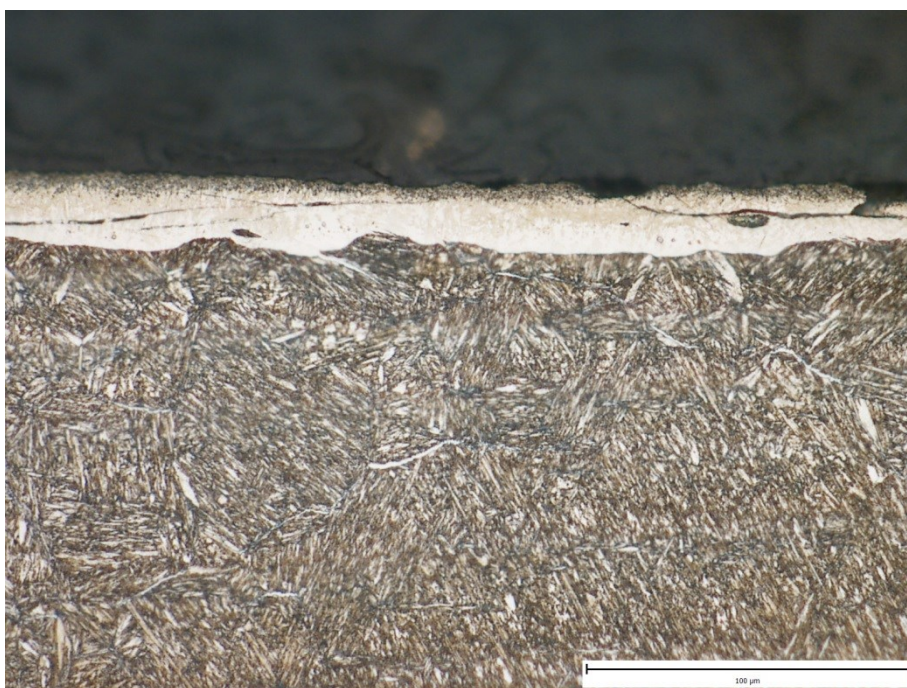
Vzorek 2A z oceli 15 142 byl nitridován při teplotě 550°C po dobu 570 min při nitridačním potenciálu K_N 1,2 %. Průměrná tvrdost jádra byla naměřena 378 HV0,3. Pro tvrdost o 50 jednotek vyšší, tj. 428 HV0,3, byla určena hloubka nitridované vrstvy 0,33 mm. Průběh tvrdosti HV0,3 v závislosti na vzdálenosti je zaznamenán v grafu na obr. 21. Nitridovaná vrstva (obr. 22 a 23) byla na povrchu tvořena nerovnoměrnou křehkou bílou vrstvou na bázi Fe_4N o tloušťce cca 20 μm , která vykazovala podélné praskliny a je patrná také oxidace bílé vrstvy. Difúzní vrstva není metalograficky příliš výrazná a překrývá ji původní řádkovitá mikrostruktura. Výskyt síťoví po hranicích původních austenitických zrn je minimální.



Obrázek 21 Průběh tvrdosti HV0,3 vzorku 2A, ocel 15 142, parametry nitridace 550°C/570 min/ K_N 1,2 %.

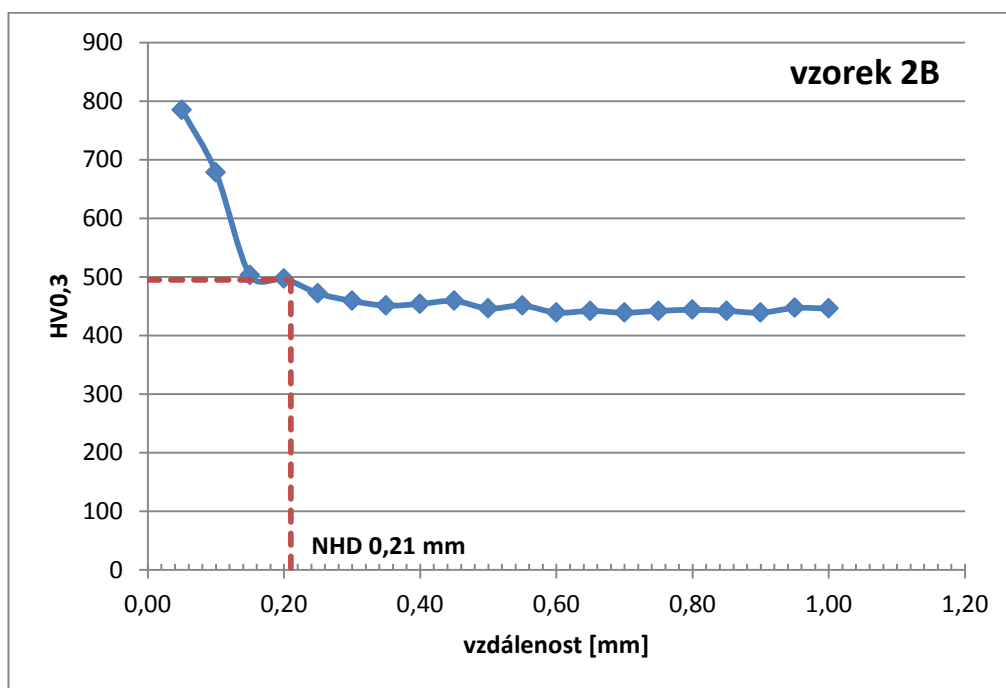


Obrázek 22 Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku 2A, ocel 15 142, parametry nitridace 550°C/570 min/ K_N 1,2 %.

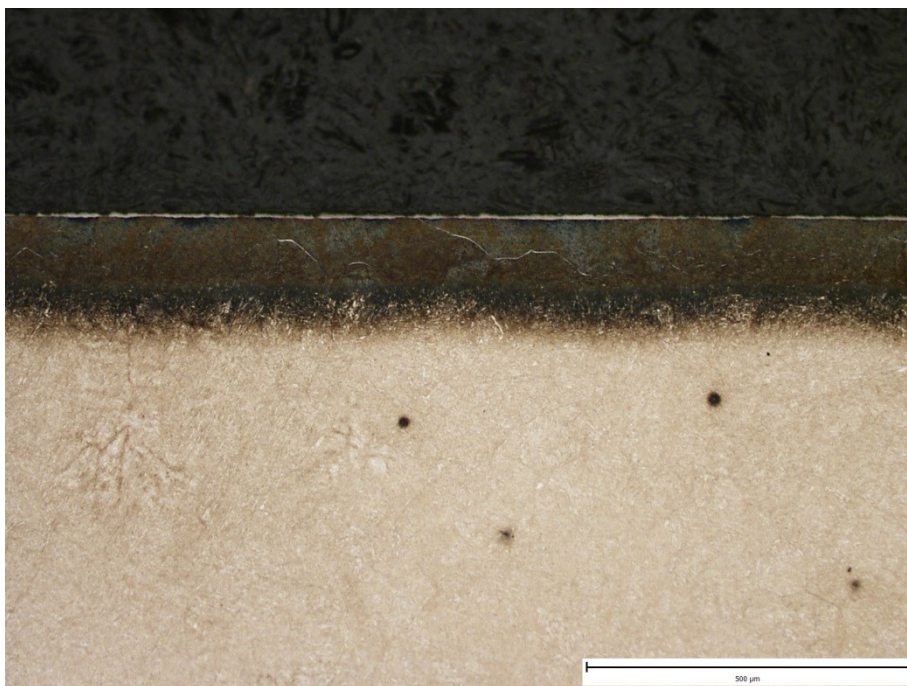


Obrázek 23 Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku 2A, ocel 15 142, detail, bílá vrstva Fe_4N , parametry nitridace 550°C/570 min/ K_N 1,2 %.

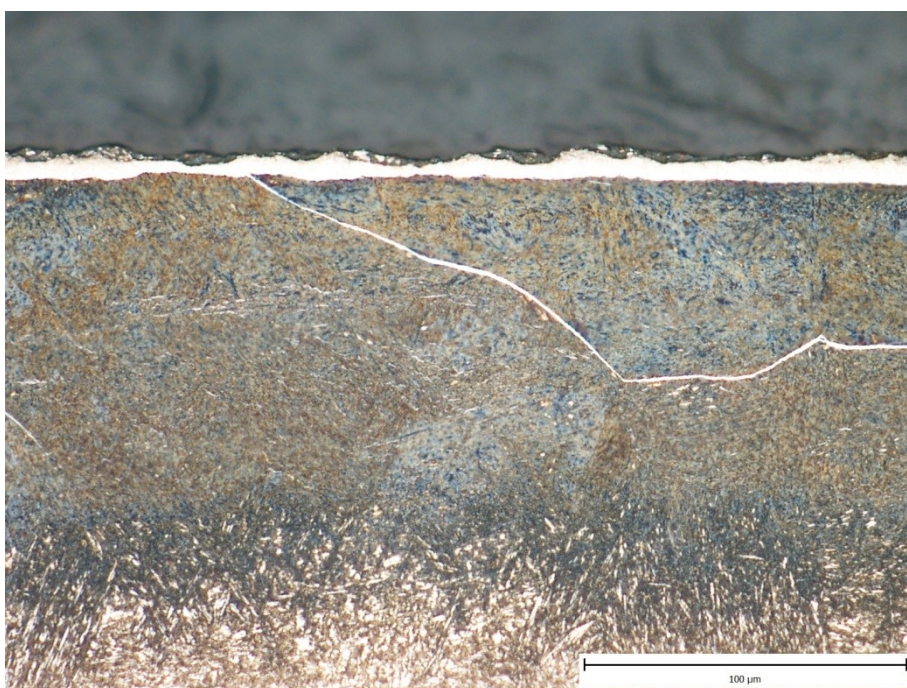
Vzorek 2B z oceli 19 552 byl nitridován obdobně jako vzorek 2A při teplotě 550°C po dobu 570 min při nitridačním potenciálu K_N 1,2 %. Průměrná tvrdost jádra byla naměřena 445 HV_{0,3}. Pro tvrdost o 50 jednotek vyšší, tj. 495 HV_{0,3}, byla určena hloubka nitridované vrstvy 0,21 mm. Průběh tvrdosti HV_{0,3} v závislosti na vzdálenosti je zaznamenán v grafu na obr. 24. Pokles tvrdosti na vzdálenosti 100 μm je téměř 300 HV_{0,3}. Nitridovaná vrstva (obr. 25 a 26) byla na povrchu tvořena nerovnoměrnou bílou vrstvou na bázi Fe_4N o tloušťce 10 μm a difúzní vrstvou o tloušťce 100 μm . Celková tloušťka nitridované vrstvy byla z metalografického výbrusu naměřena 185 μm . Výskyt síťoví po hranicích původních austenitických zrn je menší než v případě nitridování po dobu 1000 min při stejné teplotě a nitridačním potenciálu, ale místy jsou patrné výrazně olemované hranice zrn bílou vrstvou (nitridy). To však může být příčinou praskání a odlupování nitridované vrstvy.



Obrázek 24 Průběh tvrdosti HV 0,3 vzorku 2B, ocel 19 552, parametry nitridace 550°C/570 min/ K_N 1,2 %.

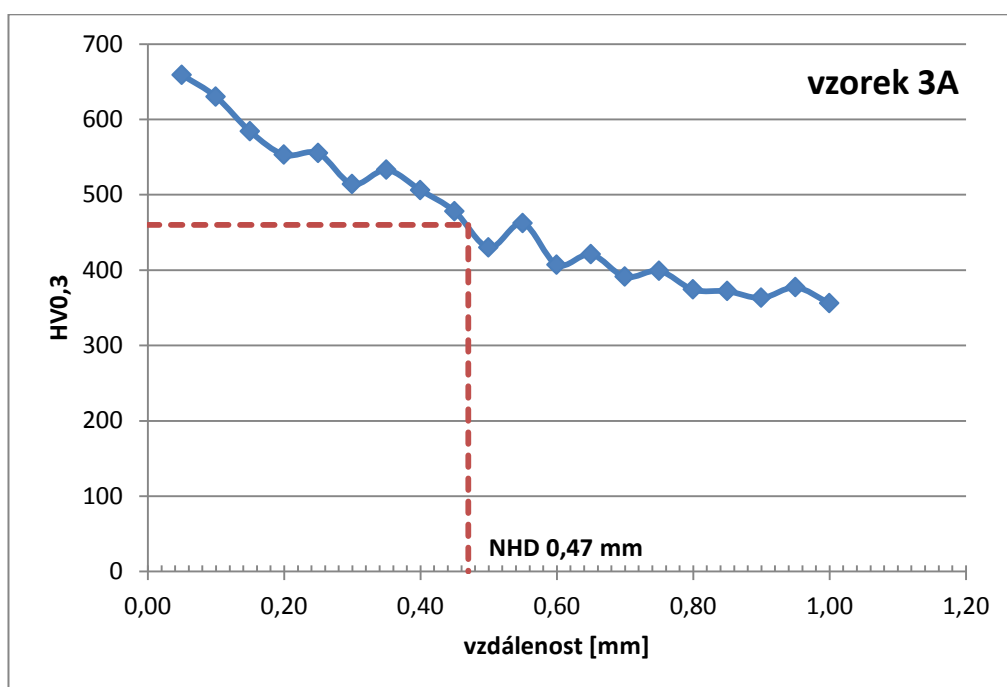


Obrázek 25 Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku 2B, ocel 19 552, parametry nitridace 550°C/570 min/ K_N 1,2 %.

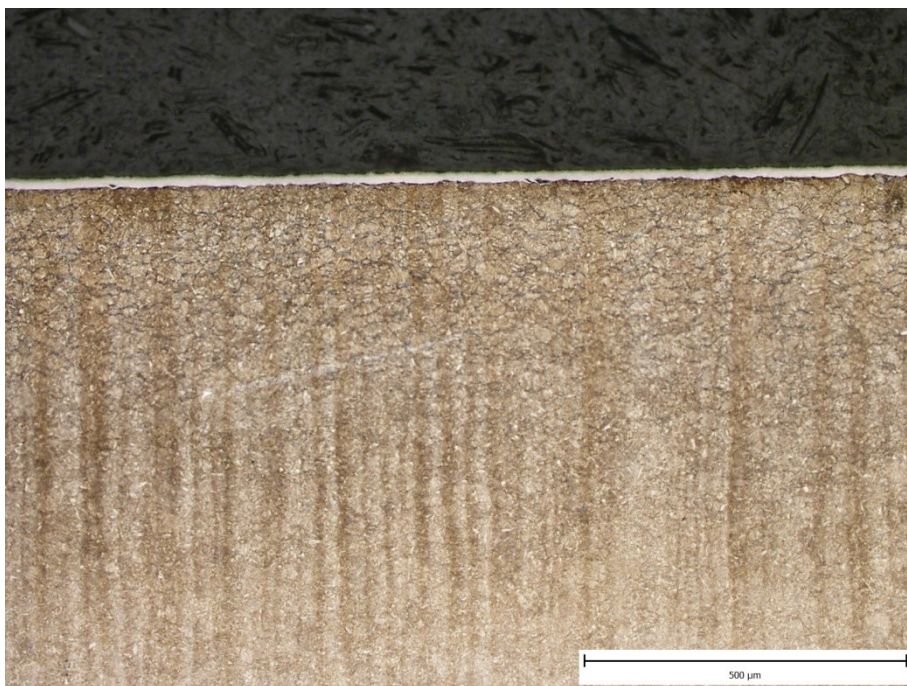


Obrázek 26 Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku 1B, ocel 19 552, detail, bílá vrstva Fe_4N , síťoví, parametry nitridace 550°C/570 min/ K_N 1,2 %.

Vzorek 3A z oceli 15 142 byl nitridován při teplotě 550°C po dobu 1500 min při nitridačním potenciálu K_N 0,5 %. Průměrná tvrdost jádra byla naměřena 410 HV0,3. Pro tvrdost o 50 jednotek vyšší, tj. 460 HV0,3, byla určena hloubka nitridované vrstvy 0,47 mm. Průběh tvrdosti HV0,3 v závislosti na vzdálenosti je zaznamenán v grafu na obr. 27. Pokles tvrdosti je pozvolný. Nitridovaná vrstva (obr. 28 a 29) byla na povrchu tvořena nerovnoměrnou křehkou bílou vrstvou na bázi Fe_4N o tloušťce 15 μm . Sít'ová po hranicích původních austenitických zrn se v difúzní vrstvě vyskytuje, ale je tenčí než v případě vyššího nitridačního potenciálu. Sít'ová zasahuje do hloubky cca 230 μm . Celková tloušťka nitridované vrstvy je cca 600 μm .



Obrázek 27 Průběh tvrdosti HV0,3 vzorku 3A, ocel 15 142, parametry nitridace 550°C/1500 min/ K_N 0,5 %.

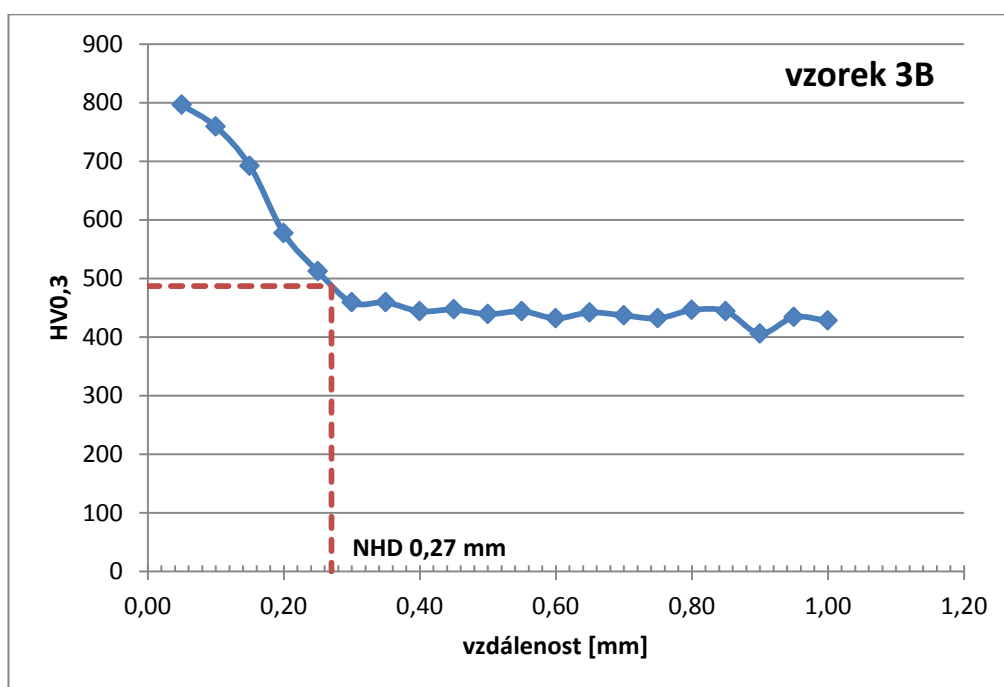


Obrázek 28 Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku 3A, ocel 15 142, parametry nitridace 550°C/1500 min/ K_N 0,5 %.

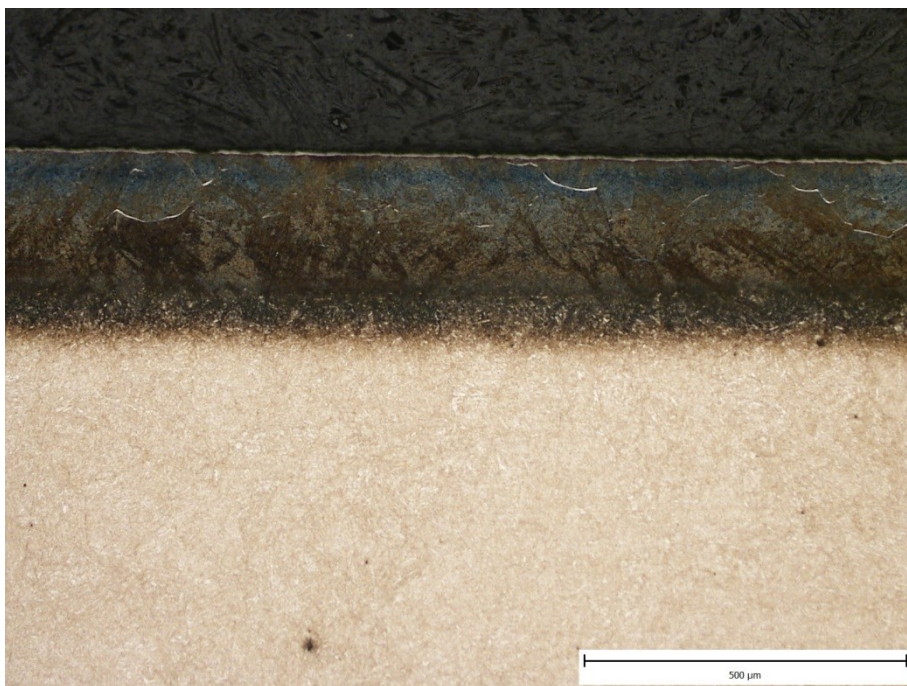


Obrázek 29 Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku 3A, ocel 15 142, detail, bílá vrstva Fe₄N, parametry nitridace 550°C/1500 min/ K_N 0,5 %.

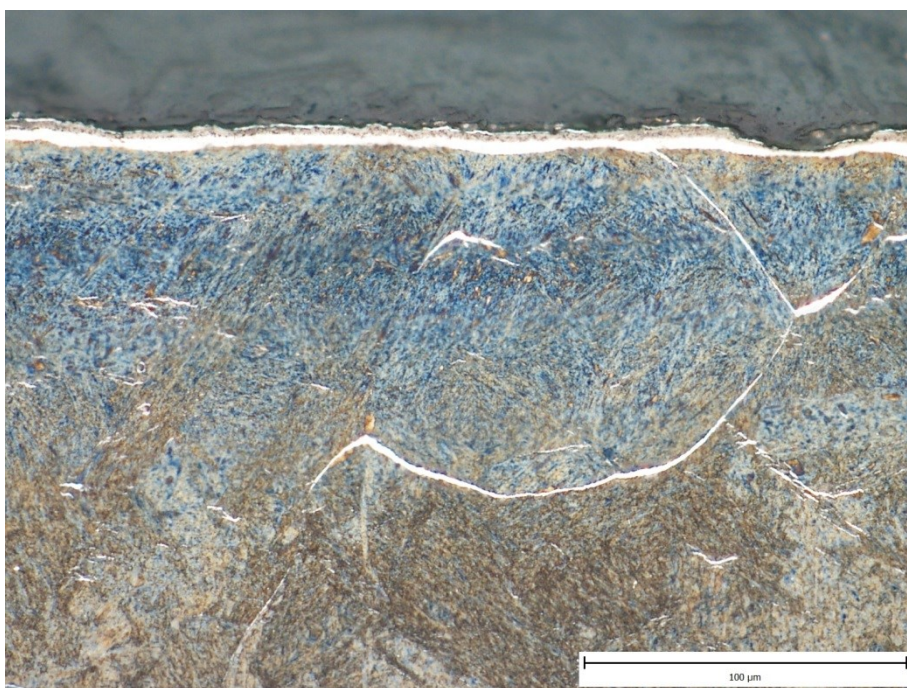
Vzorek 3B z oceli 19 552 byl nitridovaný při stejných podmínkách jako vzorek 3A z oceli 15 142, tj. při teplotě 550°C po dobu 1500 min při nitridačním potenciálu K_N 0,5 %. Průměrná tvrdost jádra byla naměřena 437 HV_{0,3}. Pro tvrdost o 50 jednotek vyšší, tj. 487 HV_{0,3}, byla určena hloubka nitridované vrstvy 0,27 mm. Průběh tvrdosti HV_{0,3} v závislosti na vzdálenosti je zaznamenán v grafu na obr. 30. Nitridovaná vrstva (obr. 31 a 32) byla na povrchu tvořena tenkou bílou vrstvou na bázi Fe₄N o tloušťce 7 μm, zcela na povrchu je patrná tenká, pravděpodobně oxidická vrstva. Nitridovaná vrstva je metalograficky čitelná má celkovou tloušťku 290 μm, z toho difúzní vrstva je cca 210 μm. Sít'ová po hranicích původních austenitických zrn není souvislá, ale místy hrubší.



Obrázek 30 Průběh tvrdosti HV_{0,3} vzorku 3B, ocel 19 552, parametry nitridace 550°C/1500 min/ K_N 0,5 %.

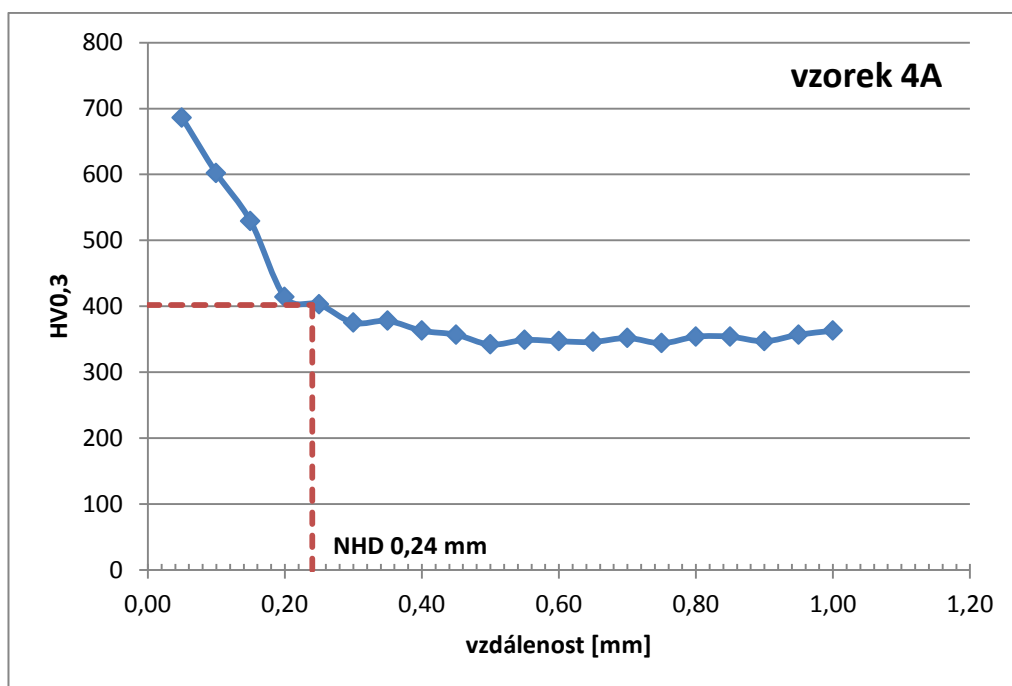


Obrázek 31 Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku 3B, ocel 19 552, parametry nitridace 550°C/1500 min/ K_N 0,5 %.

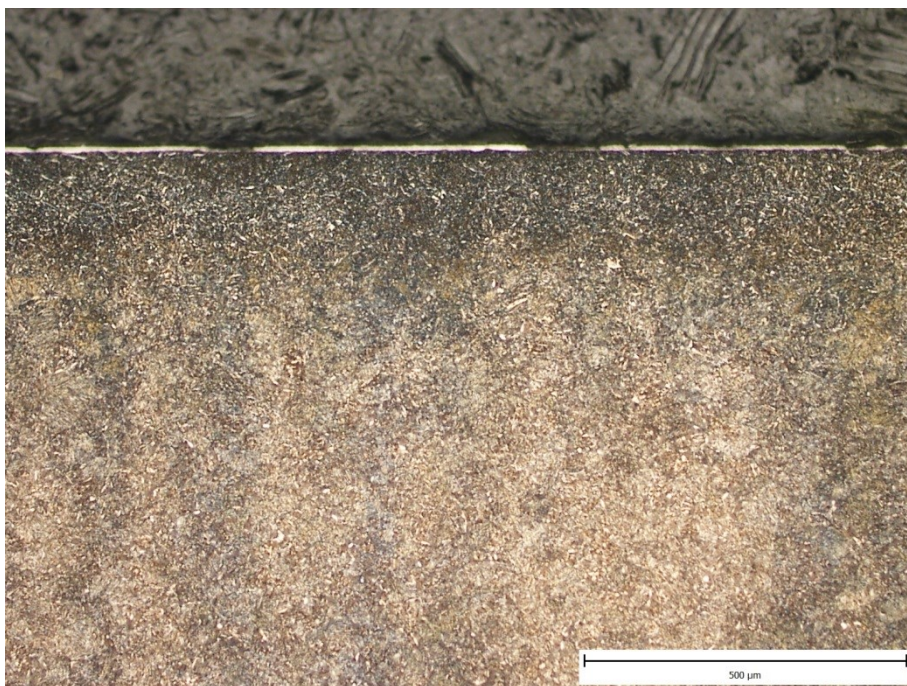


Obrázek 32 Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku 3B, ocel 19 552, detail, bílá vrstva Fe_4N , síťoví, parametry nitridace 550°C/1500 min/ K_N 0,5 %.

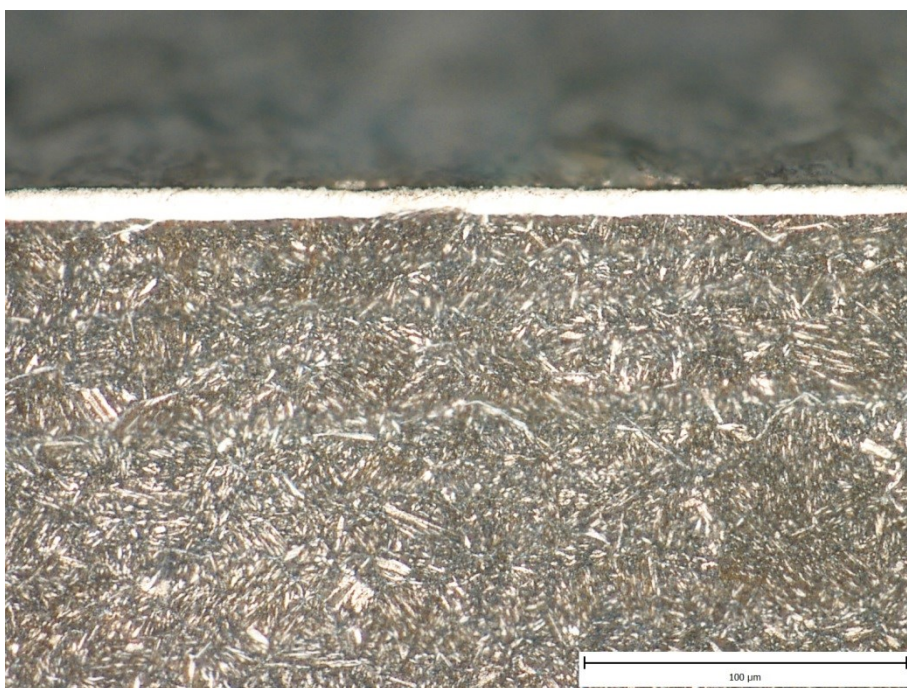
Vzorek 4A z oceli 15 142 byl nitridován při nižší teplotě, a to 510°C, a kratším čase, a to po dobu 500 min, při nitridačním potenciálu K_N 1,2 %. Průměrná tvrdost jádra byla naměřena 352 HV0,3. Pro tvrdost o 50 jednotek vyšší, tj. 402 HV0,3, byla určena hloubka nitridované vrstvy 0,24 mm. Průběh tvrdosti HV0,3 v závislosti na vzdálenosti je zaznamenán v grafu na obr. 33. Nitridovaná vrstva je na povrchu tvořena rovnoměrnou bílou vrstvou na bázi Fe_4N o tloušťce 10 μm (obr. 34 a 35). V difúzní vrstvě se téměř nevyskytuje síťová po hranicích zrn a zasahuje do hloubky cca 200 μm (obr. 35).



Obrázek 33 Průběh tvrdosti HV0,3 vzorku 4A, ocel 15 142, parametry nitridace 510°C/500 min/ K_N 1,2 %.

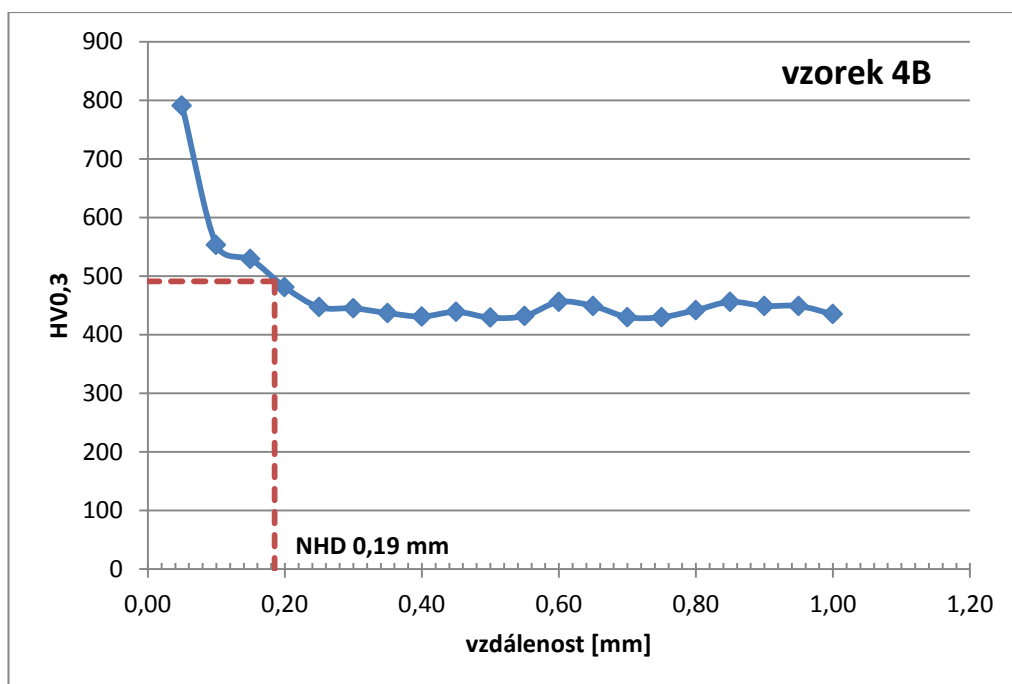


Obrázek 34 Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku 4A, ocel 15 142, parametry nitridace 510°C/500 min/ K_N 1,2 %.

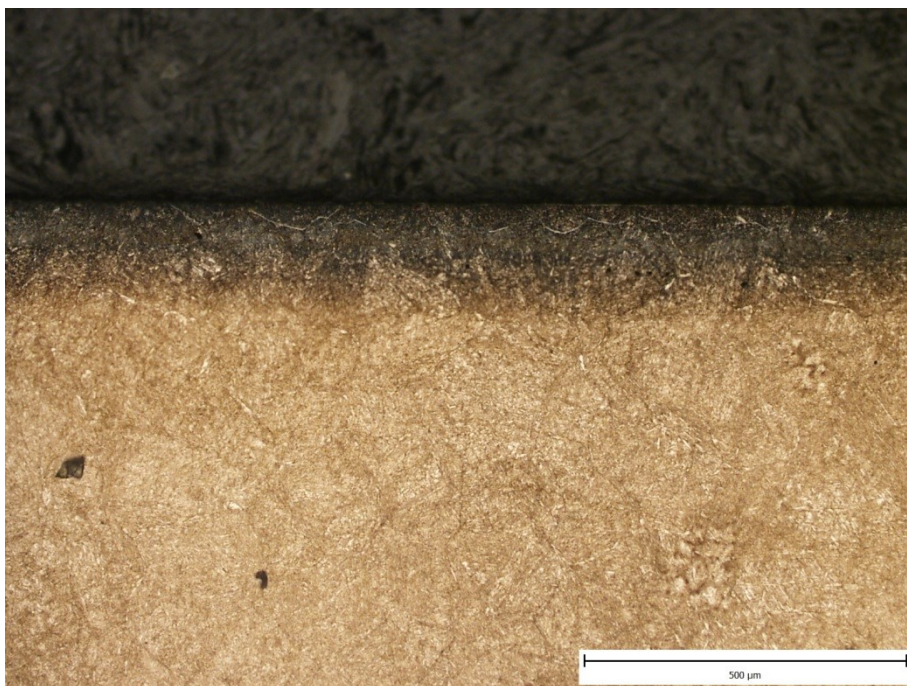


Obrázek 35 Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku 4A, ocel 15 142, detail, bílá vrstva Fe_4N , parametry nitridace 510°C/500 min/ K_N 1,2 %.

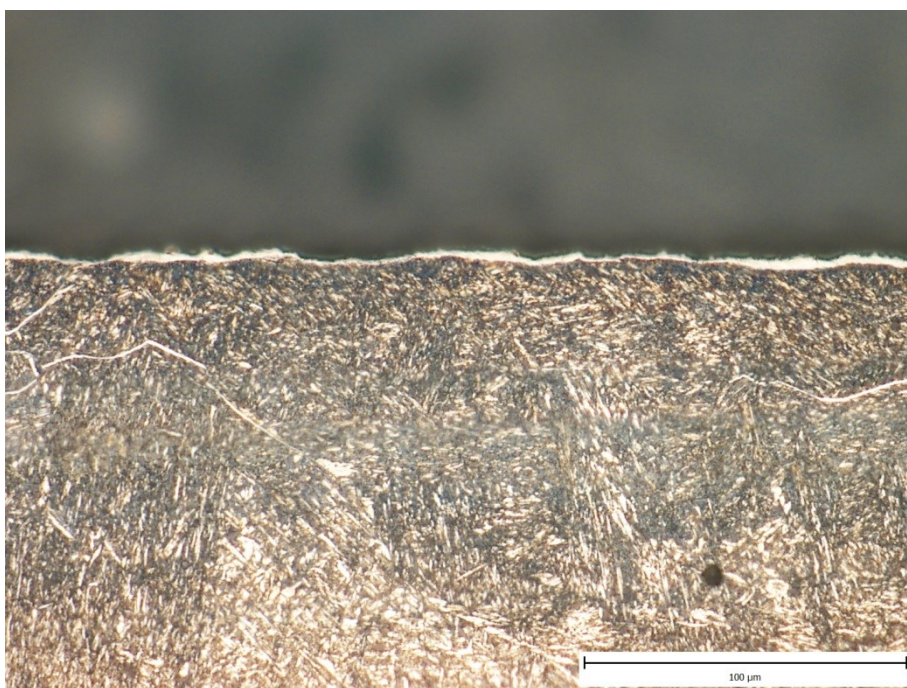
Vzorek 4B z oceli 19 552 byl nitridovaný rovněž při nižší teplotě 510°C a kratším čase 500 min při nitridačním potenciálu K_N 1,2 % jako vzorek 4A. Průměrná tvrdost jádra byla naměřena 441 HV0,3. Pro tvrdost o 50 jednotek vyšší, tj. 491 HV0,3, byla určena hloubka nitridované vrstvy 0,19 mm. Průběh tvrdosti HV0,3 v závislosti na vzdálenosti je zaznamenán v grafu na obr. 36. Nitridovaná vrstva (obr. 37 a 38) byla na povrchu tvořena velmi tenkou bílou vrstvou na bázi Fe_4N o tloušťce 3 μm a metalograficky výraznou nitridovanou vrstvou o celkové tloušťce 160 μm . Výskyt tenkého síťoví po hranicích původních austenitických zrn je patrný především v podpovrchové vrstvě do hloubky cca 50 μm .



Obrázek 36 Průběh tvrdosti HV0,3 vzorku 4B, ocel 19 552, parametry nitridace 510°C/500 min/ K_N 1,2 %.



Obrázek 37 Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku 4B, ocel 19 552, parametry nitridace 510°C/500 min/ K_N 1,2 %.



Obrázek 38 Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku 4B, ocel 19 552, detail, tenká bílá vrstva Fe_4N , síťoví, parametry nitridace 510°C/500 min/ K_N 1,2 %.

3.7. Vyhodnocení experimentálních výsledků

Srovnání tvrdosti nitridované vrstvy a hloubky nitridované vrstvy NDH v mm pro různé parametry nitridace jsou shrnuty v tabulce 8 pro ocel 15 142 a v tabulce 9 pro ocel 19 552. Obecně lze říct, že s rostoucí teplotou a dobou výdrže vzrůstá hloubka nitridované vrstvy. U oceli 19 552 se dosáhlo vyšší tvrdosti HV0,3 v nižší hloubce.

Tabulka 8 Výsledné parametry nitridované vrstvy oceli 15 142.

Vzorek	Teplota [°C]	Čas [min]	K_N	Tvrdost HV0,3	NDH [mm]
4A	510	500	1,2	402	0,24
2A	550	570	1,2	428	0,33
1A	550	1000	1,2	411	0,45
3A	550	1500	0,5	460	0,47

Tabulka 9 Výsledné parametry nitridované vrstvy oceli 19 552.

Vzorek	Teplota [°C]	Čas [min]	K_N	Tvrdost HV0,3	NDH [mm]
4B	510	500	1,2	491	0,19
2B	550	570	1,2	495	0,21
1B	550	1000	1,2	486	0,20
3B	550	1500	0,5	487	0,27

4. Závěr

Cílem diplomové práce bylo popsat základní druhy chemicko-tepelného zpracování s bližším zaměřením na proces nitridace. V experimentální části bylo cílem zjistit vliv nastavených parametrů chemicko-tepelného zpracování na výslednou jakost nitridované vrstvy u ocelí 15 142 a 19 552. Vzorky z těchto ocelí byly zpracovány metodou ZeroFlow®, která představuje modifikovaný proces nitridace v plynné atmosféře. Zpracování probíhalo v zakázkové kalírně GALVAMET, spol. s.r.o. ve Vsetíně, která disponuje vakuovou nitridační pecí od výrobce SECO/WARWICK. Vzorky z ocelí 15 142 a 19 552 byly zpracovány čtyřmi odlišnými technologickými postupy nitridace.

Při srovnání tvrdosti nitridované vrstvy a hloubky nitridované vrstvy NDH pro ocel 15 142 a ocel 19 552 získaných nitridací při různých parametrech nitridace bylo zjištěno, že s rostoucí teplotou a dobou výdrže vzrůstá hloubka nitridované vrstvy. U oceli 15 142 se dosáhlo nejvyšší tvrdosti 460 HV_{0,3} v hloubce 0,47 mm při parametrech nitridace 550 °C, 1500 min a nitridačním potenciálu K_N 0,5 %. U oceli 19 552 se dosáhlo obecně vyšší tvrdosti HV_{0,3} a nižší hloubky nitridované vrstvy než u oceli 15 142. Tvrdost i hloubka nitridační vrstvy nevykazovala pro různé parametry nitridace významné rozdíly, tak jako tomu bylo u oceli 15 142. Tvrdost nitridované vrstvy se pohybovala v rozmezí 487 ÷ 495 HV_{0,3} a tloušťka nitridované vrstvy NDH v rozmezí 0,19 ÷ 0,27 mm.

Mikrostruktura nitridované vrstvy byla tvořena na povrchu souvislou bílou vrstvou na bázi Fe₄N. Tato vrstva je křehká a náchylná na praskání. Při nižší teplotě 510 °C a kratší době nitridování 500 min vzniká tenčí křehká bílá vrstva. V difúzní vrstvě se vyskytovalo síťové po hranicích původních austenitických zrn, které bylo nejvýraznější u vzorků nitridovaných při vyšší teplotě 550 °C, delším čase 1000 min a vyšším nitridačním potenciálu K_N 1,2 %. Difúzní vrstva oceli 19 552 byla náchylnější na výskyt síťové po hranicích původních austenitických zrn. To však může být příčinou praskání a odlupování nitridované vrstvy.

Proces nitridace vyžaduje hlubší znalost principů tepelného zpracování. I technologové, kteří jsou odborníci na tepelné zpracování, často užívají nitridačních simulačních softwarů, pomocí kterých vytvoří ideální nitridační postupy. Rychlost nitridování je 0,1 mm za 10 hodin procesu, takže jakákoliv výsledná odchylka od požadavku zákazníka je velkým finančním plýtváním. Vhodné školení a vzdělávání pracovníků, kteří v oboru nitridace pracují, je naprosto nezbytnou záležitostí.

5. Literatura

- [1] JECH, Jaroslav. *Tepelné zpracování oceli: metalografická příručka*. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1983.
- [2] VÁŇOVÁ, Petra. *Základy tepelného zpracování, studijní opora*. Ostrava, VŠB-TU Ostrava, 2011. 126 s.
- [3] KRAUS, Václav. *Tepelné zpracování a slinování*. Plzeň: Západočeská univerzita, 2013. ISBN 978-80-261-0260-1.
- [4] *Adsorpce z plynné fáze na tuhé látce* [online]. VŠCHT Praha [cit. 03. 01. 2019]. Dostupné z: https://vydavatelstvi-old.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/adsorpce_z_plynne_faze_na_tuhe_latce.html
- [5] POKORNÝ, Zdeněk. Povrchová úprava, *Hutnické listy*, 2010, **63**(2), 46-50, 2010. ISSN 018-8069
- [6] TOTTEN, George E. *Steel Heat Treatment, handbook*. Second edition. Portland: Taylor and Francis, 2007. ISBN-13:978-0-8493-8455-4.
- [7] PYE, David. *Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing*. Ohio: ASM International®, 2003. ISBN: 0-87170-791-8.
- [8] MAŁDZIŃSKI, Leszek, *Controlled nitriding and nitricarburising, using a zeroflow process*. [online]. Prezentace. 2005. 82s. [cit. 16.03.2019]. Dostupné z: <http://secowarwick.com>
- [9] MAŁDZIŃSKI, Leszek, *Consumption of ammonia in the regulated ZEROFLOW® gas nitriding and other processes used in the world* [online]. Prezentace, 2013. 23s. [cit. 19.03.2019] Dostupné z: <http://secowarwick.com>
- [10] HOSSEIN, Aghajani. *Plasma Nitriding of Steels*. Tabriz: Springer, 2017. ISBN 978-3-319-43067-6.
- [11] *Nitriding Gears, chapter 6*. [online]. 2000, ASM International®. 158s. [cit. 16.04.2019]. Dostupné z: <http://www.knovel.com>
- [12] CAIN, Tubal. *Hardening, Tempering and Heat Treatment*. Hertfordshire: Argus Books Ltd. 1985. ISBN 0-85242-837-5.
- [13] David J. R. *ASM Handbook. Vol. 4, Heat Treatment*. 1. vyd. ASM International, Ohio. 1991. 1012 s. ISBN 0-87170-379-3.
- [14] ŠEBESTOVÁ, Hana. *Základy přípravy vzorků pro optickou metalografii, studijní text předmětům SLO/ZNM2 a SLO/BTM2*. Univerzita Palackého v Olomouci, 2012. 20s

- [15] DAŘOUREK, Karel, *Vybrané technologie povrchových úprav*. Liberec: Technická univerzita v Liberci. 2006. 25s.
- [16] TAKAOKI, U. *Development of Manufacturing Technology for Nitriding Processes Using Nitriding Potential Control*. Komatsu technical report, 2014. 7s.
- [17] *Přehled vlastností oceli 42CrMo4 (42CrMoS4)* [online]. Přehled vlastností oceli 42CrMo4 (42CrMoS4) [cit. 15.04.2019]. Dostupné z:
https://www.bolzano.cz/assets/files/TP/MOP_%20Tycova_ocel/EN_10083/MOP_vlastnosti_42CrMo4.pdf
- [18] *X37CrMoV5-1* [online]. X37CrMoV5-1 [cit. 15.04.2019]. Dostupné z:
https://www.bolzano.cz/assets/files/TP/Nastrojove_oceli/MOP_X37CrMoV5-1.pdf
- [19] *Nitridace* [online]. Vybrané oceli vhodné pro plazmovou /iontovou/ nitridace [cit. 20.04.2019]. Dostupné z: <http://www.nitridace.cz/oceli.html>
- [20] *Zušlechťování* [online]. Zušlechťování [cit. 16.04.2019].
Dostupné z: <http://www.kalirna.cz/cz/sluzby/item/75-zuslechtovani.html>
- [21] *Měření vrstvy* [online]. Měření vrstvy [cit. 16.04.2019]. Dostupné z:
<http://www.kalirna.cz/cz/sluzby/item/39-mereni-vrstvy.html>
- [22] *Handpan, Hang, and Pantam Nitriding* [online]. Nitriding [cit. 17.04.2019]
<https://www.sarazhandpans.com/handpan-construction/handpan-and-pantam-nitriding/>

6. Seznam obrázků a tabulek

Obrázek 1 Principy chemicko-tepelného zpracování (T-teplota, P-tlak, p_i -parciální tlaky, a_i -aktivity prvků, ε_i -interakční koeficienty) [3].	4
Obrázek 2 Diagram izotermické přeměny austenitu [3].	8
Obrázek 3 Disociace čpavku a sycení povrchu dusíkem [2].	12
Obrázek 4 L. Maldziński Lehrerv diagram [8].	14
Obrázek 5 Vliv průtoku NH_3 do retorty pece na nitridační potenciál K_N [9].	14
Obrázek 6 Binární diagram železo-dusík [2].	16
Obrázek 7 Znázornění bílé vrstvy [2].	17
Obrázek 8 Typická struktura nitridované vrstvy [22].	18
Obrázek 9 Druhy nitridačních procesů u jednotlivých druhů materiálů [7].	21
Obrázek 10 Ocel 15 142 ve stavu po zušlechtnění (vzorek 0A).	25
Obrázek 11 Ocel 15 142 ve stavu po zušlechtnění (vzorek 0A) - detail.	25
Obrázek 12 Ocel 19 552 ve stavu po zušlechtnění (vzorek 0B).	26
Obrázek 13 Ocel 19 552 ve stavu po zušlechtnění (vzorek 0B) - detail.	26
Obrázek 14 Nitridační vakuová pec SecoWarwick.	27
Obrázek 15 Průběh tvrdosti HV0,3 vzorku 1A, ocel 15 142, parametry nitridace 550°C/1000 min/ K_N 1,2 %.	30
Obrázek 16 Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku 1A, ocel 15 142, parametry nitridace 550°C/1000 min/ K_N 1,2 %.	31
Obrázek 17 Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku 1A, ocel 15 142, detail, bílá vrstva Fe_4N , síťoví, parametry nitridace 550°C/1000 min/ K_N 1,2 %.	31
Obrázek 18 Průběh tvrdosti HV0,3 vzorku 1B, ocel 19 552, parametry nitridace 550°C/1000 min/ K_N 1,2 %.	32
Obrázek 19 Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku 1B, ocel 19 552, parametry nitridace 550°C/1000 min/ K_N 1,2 %.	33
Obrázek 20 Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku 1B, ocel 19 552, detail, bílá vrstva Fe_4N , síťoví, parametry nitridace 550°C/1000 min/ K_N 1,2 %.	33
Obrázek 21 Průběh tvrdosti HV0,3 vzorku 2A, ocel 15 142, parametry nitridace 550°C/570 min/ K_N 1,2 %.	34
Obrázek 22 Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku 2A, ocel 15 142, parametry nitridace 550°C/570 min/ K_N 1,2 %.	35

Obrázek 23 Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku 2A, ocel 15 142, detail, bílá vrstva Fe_4N , parametry nitridace $550^\circ\text{C}/570 \text{ min}/K_N 1,2 \%$	35
Obrázek 24 Průběh tvrdosti HV 0,3 vzorku 2B, ocel 19 552, parametry nitridace $550^\circ\text{C}/570 \text{ min}/K_N 1,2 \%$	36
Obrázek 25 Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku 2B, ocel 19 552, parametry nitridace $550^\circ\text{C}/570 \text{ min}/K_N 1,2 \%$	37
Obrázek 26 Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku 1B, ocel 19 552, detail, bílá vrstva Fe_4N , síťová, parametry nitridace $550^\circ\text{C}/570 \text{ min}/K_N 1,2 \%$	37
Obrázek 27 Průběh tvrdosti HV0,3 vzorku 3A, ocel 15 142, parametry nitridace $550^\circ\text{C}/1500 \text{ min}/K_N 0,5 \%$	38
Obrázek 28 Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku 3A, ocel 15 142, parametry nitridace $550^\circ\text{C}/1500 \text{ min}/K_N 0,5 \%$	39
Obrázek 29 Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku 3A, ocel 15 142, detail, bílá vrstva Fe_4N , parametry nitridace $550^\circ\text{C}/1500 \text{ min}/K_N 0,5 \%$	39
Obrázek 30 Průběh tvrdosti HV0,3 vzorku 3B, ocel 19 552, parametry nitridace $550^\circ\text{C}/1500 \text{ min}/K_N 0,5 \%$	40
Obrázek 31 Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku 3B, ocel 19 552, parametry nitridace $550^\circ\text{C}/1500 \text{ min}/K_N 0,5 \%$	41
Obrázek 32 Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku 3B, ocel 19 552, detail, bílá vrstva Fe_4N , síťová, parametry nitridace $550^\circ\text{C}/1500 \text{ min}/K_N 0,5 \%$	41
Obrázek 33 Průběh tvrdosti HV0,3 vzorku 4A, ocel 15 142, parametry nitridace $510^\circ\text{C}/500 \text{ min}/K_N 1,2 \%$	42
Obrázek 34 Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku 4A, ocel 15 142, parametry nitridace $510^\circ\text{C}/500 \text{ min}/K_N 1,2 \%$	43
Obrázek 35 Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku 4A, ocel 15 142, detail, bílá vrstva Fe_4N , parametry nitridace $510^\circ\text{C}/500 \text{ min}/K_N 1,2 \%$	43
Obrázek 36 Průběh tvrdosti HV0,3 vzorku 4B, ocel 19 552, parametry nitridace $510^\circ\text{C}/500 \text{ min}/K_N 1,2 \%$	44
Obrázek 37 Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku 4B, ocel 19 552, parametry nitridace $510^\circ\text{C}/500 \text{ min}/K_N 1,2 \%$	45
Obrázek 38 Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku 4B, ocel 19 552, detail, tenká bílá vrstva Fe_4N , síťová, parametry nitridace $510^\circ\text{C}/500 \text{ min}/K_N 1,2 \%$	45